



TITLE:

会合高分子相図予測システムの開発

AUTHOR(S):

田中, 文彦

CITATION:

田中, 文彦. 会合高分子相図予測システムの開発. 2002

ISSUE DATE:

2002-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84810>

RIGHT:

p.135-175は学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

「会合高分子相図予測システムの開発」

Devepment of Computer System for Predicting
Phase Diagrams of Associating Polymers

(課題番号 12450387)

平成12 - 13年度
文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）(2)）
研究成果報告書

京 都 大 学 図 書



9810053515

附 属 図 書 館

平成14年3月

研究代表者

田 中 文 彦

(京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻)

Fumihiko Tanaka

Department of Polymer Chemistry

Graduate School of Engineering

Kyoto University

「会合高分子相図予測システムの開発」

Devepment of Computer System for Predicting
Phase Diagrams of Associating Polymers

(課題番号 12450387)

平成12 - 13年度
文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）（2））
研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者

田 中 文 彦

（京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻）

Fumihiko Tanaka

Department of Polymer Chemistry

Graduate School of Engineering

Kyoto University

はしがき

この報告書は、平成12年度から13年度にわたり交付された文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(B)）により行なった研究

「会合高分子相図予測システムの開発」（課題番号 12450387）

Development of Computer System for Predicting
Phase Diagrams of Associating Polymers

の成果をまとめたものである。研究発表、研究成果の項には補助金交付中の2年間に得られた成果をまとめてあるが、巻末の参考資料にはこの課題の着想のもとになった理論原理の詳細と高分子関連の研究原著論文を収録してある。この報告書を座右に置き、今後の研究の出発点として利用したかったためである。また、大学院生や専門分野を異にする研究者にも相図予測の理論的背景を理解して頂きたかったためでもある。

会合高分子とは、広義には非共有結合性の引力で会合するような活性基をもつ高分子のことを総称するが、狭義には疎水基で部分的に修飾された水溶性高分子のことをさす。本予測システムでは広義での会合高分子をすべて含むようなシステムの構築を最終目標にしている。会合力としては、疎水性相互作用、水素結合、静電相互作用などがあり、それぞれに対応して会合高分子も多岐にわたるが、溶液相での構造形成、高分子集合体の自己組織化という基本的な役割を担っている点で共通している。現在までに疎水性会合、水素結合に関しては取り扱いができるようになったが、静電相互作用については今後の課題である。会合高分子が分子会合によって形成する相や構造体には、ミセル、ゲル、微粒子、マクロ相分離、ミクロ相分離、共連続構造、種々の液晶相などがあり、ソフトマテリアルの典型的なものと考えられる。これらの複雑な相挙動を分子論的な立場から理論計算やシミュレーションにより予測できれば、材料開発の現場で有効であると同時に、我々のまだ知らない新しい相の発見にもつながるはずである。本課題はそのような、基礎研究と実用性の両面を合わせ持つような到達地点をめざして行われた。

平成14年2月
田中文彦

研究組織

研究代表者： 田中 文彦 (京都大学大学院工学研究科・教授)
研究分担者： 古賀 毅 (京都大学大学院工学研究科・助手)
研究協力者： 庄司 雅彦 (京都大学大学院工学研究科・助手)
(庄司は平成13年度より協力)

交付研究経費

平成12年度	7, 8 0 0	千円
平成13年度	1, 5 0 0	千円
計	9, 3 0 0	千円

--- 目次 ---

§ 1. 研究概要	4
§ 2. 研究発表	7
論文発表	
[原著論文]	7
口頭発表	
[国際会議]	8
[海外研究会]	9
[国内学会]	9
[国内研究会]	10
§ 3. 相図予測システムの概要	13
§ 4. 相図予測の例	29
§ 5. 参考資料	53
理論原理の詳説	55
原著論文	133

§ 1. 研究概要

本課題で構築を試みているシステムは、(1) 理論計算による相図の瞬時導出、(2) 導出した相図上の任意の指定点に対応する空間構造解析のための分子シミュレーション、の2段階からなる。第一段階では、分子論的なパラメータとして、分子種、分子量、官能性（会合基の種類とその数、鎖上での配置）、鎖の剛直性、非結合相互作用定数、会合相互作用（会合定数）をインプットパラメータとして準備する。会合基の性質（相互作用の飽和性）から相転移（ゾル・ゲル転移、マクロ相分離、ミクロ相分離、溶媒和、液晶相転移、ミセル形成など）の可能性を吟味し、サブシステムを選択する。まず、巨視的会合体が出現するかどうかの判定が必要で、サブシステムはゲル化する体系としない体系に大別されている。会合定数についてはアレニウス型温度依存性を仮定し、結合エネルギーとエントロピーを2つの可変パラメータとして導入する。次に「会合溶液理論」をもとに体系固有の化学ポテンシャルとオーダーパラメータを統計力学的手法で計算し、相転移境界を決定する。バイノダル、スピノダル、ゾル・ゲル線、ミクロ相分離線、CMC、ネマチック、スメクチック転移線等を相平面（相空間）で描画する。得られた熱力学データ（浸透圧、クラスター分布、混合自由エネルギー、ゲル分率、オーダーパラメータ等）を記録する。描画には本補助金で購入した画像処理の操作性の良いワークステーション OCTANE（ソフトは OpenGL）を用いた。「会合溶液理論」については巻末の参考文献に詳述してある。

第二段階では、相平面上で指定した温度、組成（初期状態）に対応するモンテカルロシミュレーションを実行する。体系が平衡状態に達した時点で他の一点（終状態）をクリックすると、途中の非平衡状態の実空間像が時間経過とともに変化する様子が見られるような分子シミュレーションを行うのが最終目的である。現在構造解析に用いている手法は、オフラティスでのバネ・ビーズモデルを使った単純なモンテカルロ法であるが、将来的には、分子動力学法や、モルホロジーの解析（メゾスケール）のための偏微分方程式数値解法（MesoDyn を会合系に拡張した連続体モデル）も取り入れて行きたい。

次に、現在までに得られた具体的な結果を概説する。その中の一部については巻末に収録した最近のレビュー論文に詳説されている。

<ゲル化しない体系>

2 量体形成 高分子 A と高分子 B が末端水素結合でブロック共重合体 $C=A \cdot B$ を形成するような体系。マクロ相分離とミクロ相分離が競合する。両者の交叉する点がリフシツ点である。現システムではミクロ相分離については領域の外周境界が計算できるだけである。その内部で実際にどのようなメソ構造が安定化されるかについての判定計算（自由エネルギーの比較）については今後の課題となっている。

水和現象 水溶液中で溶媒である水が高分子に水素結合するような体系。高分子の分子量に依存して閉じたループ型2相分離領域や砂時計型2相分離領域が出現することが分かった。ポリエチレンオキシドの相図実験と比較して良好な一致がみられた。LCSTとUCSTが1点に融合する点として二重臨界点、相分離ループが消失する点としてハイパー臨界点が現れる可能性を指摘した。

側鎖会合 長鎖高分子に短鎖高分子が側鎖の形で水素結合する体系。マクロ相分離とミクロ相分離が競合する。最近、ピリジンとフェノールの間の強い水素結合を使った実験で会合ラメラ相が確認された。

水素結合超分子液晶 2, 3量体形成や側鎖会合において、会合部位が剛直なメソゲンになり液晶相転移が起こるような体系。マクロ相分離とネマチック、スメクチック液晶転移が重層的に共存し、1次転移と1次転移が交叉するフローリ型の相分離チューニャ、1次転移が2次転移に推移する三重臨界点が登場することが分かった。

<ゲル化する体系>

単純ゲル化 溶媒中での高分子単一成分が架橋でゲル化する体系。ゾル・ゲル転移とマクロ相分離が共存する。ゾル・ゲル転移線（2次か3次相転移）とスピノダル線（1次相転移）との交叉する様式に、基本的に異なる2つのタイプ（三重臨界点と臨界端点）が存在することを予測した。相図の実験データの報告されているポリスチレン／2硫化炭素溶液の結果と比較して良好な一致が得られた。

多重架橋ゲル化 3本以上の高分子鎖が架橋点で結合するような複雑な架橋構造をもつゲル系。水溶性会合高分子の場合には疎水基のミセル形成により多重架橋される。結晶性セグメントが鎖上に分布した高分子の場合には、微結晶形成により多重架橋される。分子内会合によるループ形成（フラワーミセルの出現）が、濃度、温度変化とともに分子間ブリッジ鎖に変化する様子を定量的に解析し、疎水化ポリエチレンオキシド（HUEP）の実験と比較した結果良好な一致がみられた。

2成分ゲル化 2成分高分子からなるネットワークが形成されるゲル化で、交替型、相互貫入型、ランダム混合型、などが考えられる。架橋による結合と、2成分間の相分離が競合するが、形成されるクラスターはブロック共重合体であるので、ゲル化と同時にミクロ相分離構造が形成される可能性もある。ミクロ相分離したネットワークの実験的確認はまだ報告されていないが、新しい概念なので重要である。

水和ゲル化 上記の単純ゲル化や多重架橋ゲル化と水和現象が競合するような体系。天然高分子水溶液などにしばしばみられるLCSTと高温ゲル化現象が現れる。高分子同

士の直接結合（水素結合や疎水性凝集）と，水分子-高分子間の水素結合とが競合するので，両者の強さの比により種々の相図が予測される．メチルセルロース等のセルロース誘導体のゲル化実験と比較した．

コンホメーション変化によるゲル化 ランダムコイルからヘリックスへの分子コンホメーション転移がゲル化の前提となるような体系．天然高分子のゲル化にみられる．分子内相転移と分子間連結性が強い相関をたもって出現する．単鎖ヘリックスが凝集して架橋構造を形成する場合について相図を導出し，ネットワークには2つの基本的異なる構造が可能であることを示した．二重鎖ヘリックス架橋については現在研究中である．

水素結合液晶ネットワーク 高分子鎖が水素結合によりネットワークを形成すると同時に，会合部位がメソゲンとして働き液晶相を形成するような体系．溶液中での同種高分子の架橋，2種の高分子ブレンド中での交互架橋などが考えられる．異種の星形高分子についてゲル化とネマチック，スメクチック転移の共存する相図を導出した．液晶相発現とゲル化傾向の強さのバランスにより，異方性ネットワークが形成されることが解明された．

以上の様な具体的な体系についての詳細結果は§3と§4にまとめてある．

§ 2. 研究発表

論文発表

[原著論文]

[1-1]

F. Tanaka

Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Polymer Conformational Transition
Macromolecules, 33(11), (2000), 4249-63.

[1-2]

F. Tanaka, T. Koga

Intramolecular and Intermolecular Association in Thermoreversible Gelation of Hydrophobically Modified Associating Polymers
Comp. Theor. Polym. Sci., 10, (2000), 259-67.

[1-3]

F. Tanaka, T. Koga

Theoretical and Computational Study of Thermoreversible Gelation
Bull. Chem. Soc. Japan, 74(2), (2001), 201-15.

[1-4]

T. Furuya, F. Tanaka

Effect of Added Surfactants on Physical Properties of Associating Polymers
Macromolecules, to appear, (2002).

[1-5]

F. Tanaka

Intramolecular Micelles and Intermolecular Crosslinks in Thermoreversible Gels of Associating Polymers
Physica A, to appear, (2002).

[1-6]

F. Tanaka

Theoretical Study of Molecular Association and Thermoreversible Gelation in Polymers
Polymer J., to appear, (2002),

[1-7]

F. Tanaka

Flows in Polymer Networks
Special Issue of JSME, to appear, (2002).

[1-8]

M. Shoji(Ishida), F. Tanaka

Theoretical Study of Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystals

Macromolecules, to be submitted, (2002).

口頭発表

[国際会議]

[2-1]

Fumihiko Tanaka (invited)

Intramolecular and Intermolecular Crosslinks in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000)

2000.12.14-19 Sheraton Waikiki, Honolulu, Hawaii

[2-2]

Tsuyoshi Koga and Fumihiko Tanaka

Thermoreversible Gelation strongly coupled to Polymer Conformational Transition

2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2000)

2000.12.14-19 Sheraton Waikiki, Honolulu, Hawaii

[2-3]

Fumihiko Tanaka (invited)

Intramolecular Micelles and Intermolecular Crosslinks in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

4th International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems

2001.6.18-26 Creta Maris Hotel, Crete, Greece

[2-4]

Fumihiko Tanaka (invited)

Flows in Polymer Networks

The First International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI 2001)

2001.10.4-5 Miyagi Zao Royal Hotel, Sendai, Japan

[2-5]

Tsutomu Furuya and Fumihiko Tanaka

Polymer-Surfactant Interaction in Thermoreversible Gels of Associating Polymers

The First International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI 2001)

2001.10.4-5 Miyagi Zao Royal Hotel, Sendai, Japan

[2-6]

Fumihiko Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation strongly coupled to Polymer Conformational Transition

7th Pacific Polymer Conference

2001.12.3-7 Hotel Mision de los Angeles, Oaxaca, Mexico

[海外研究会]

[3-1]

Fumihiko Tanaka

Thermoreversible Gelation of Associating Polymers

2001.6.24 Institut de Physique, Universite Strasbourg, France

[国内学会]

[4-1]

田中文彦

高分子のコンホメーション転移と強く結合した熱可逆ゲル化

高分子討論会

2000.9.27-29 東北大学川内北キャンパス

[4-2]

古賀毅, 田中文彦

水素結合超分子系の構造形成とゲル化

高分子討論会

2000.9.27-29 東北大学川内北キャンパス

[4-3]

高田一彦, 古賀毅, 田中文彦

コロイド粒子の会合高分子による架橋とゲル化

高分子討論会

2000.9.27-29 東北大学川内北キャンパス

[4-4]

古谷勉, 古賀毅, 田中文彦

会合高分子のゾル・ゲル転移におよぼす界面活性剤の効果

高分子討論会

2000.9.27-29 東北大学川内北キャンパス

[4-5]

古賀毅, 田中文彦

高分子のミセル形成とゲル化

日本MRS学術シンポジウム年次総会

2000.12.7-8 かながわサイエンスパーク

[4-6]

古谷勉, 古賀毅, 田中文彦

会合高分子-界面活性剤相互作用 II---相構造とレオロジー的性質

高分子学会年次大会

2001.5.23-25 大阪国際会議場

[4-7]

庄司（石田）雅彦，田中文彦

水素結合超分子の液晶相形成とマクロ相分離

高分子学会年次大会

2001.5.23-25 大阪国際会議場

[4-8]

田中文彦

高分子の会合と熱可逆ゲル化に関する理論的研究

高分子学会年次大会

2001.5.23-25 大阪国際会議場

[4-9]

庄司（石田）雅彦，田中文彦

多分子会合による水素結合型液晶の相挙動

高分子討論会

2001.9.12-14 早稲田大学大久保キャンパス

[4-10]

古谷勉，古賀毅，田中文彦

界面活性剤による会合高分子のコンホメーション変化

高分子討論会

2001.9.12-14 早稲田大学大久保キャンパス

[4-11]

岡田幸典，古賀毅，田中文彦

水素結合超分子のゲル化と凝集形態の分類

高分子討論会

2001.9.12-14 早稲田大学大久保キャンパス

[国内研究会]

[5-1]

田中文彦，古賀毅

高分子のコンホメーション変化と強く結合した熱可逆ゲル化

高分子基礎研究会

2000.1.21-23 浜名荘

[5-2]

田中文彦，古賀毅

会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化

高分子計算機科学研究会

2000.3.3 大阪大学待兼山会館

[5-3]

田中文彦

水素結合による集合体の強相関構造形成の理論構築

特定領域研究「強相関ソフトマテリアルの動的制御」公開シンポジウム

2000.10.16 東京大学山上会議所

[5-4]

田中文彦, 古賀毅

水素結合超分子の液晶相と熱可逆ゲル化

日本化学繊維研究所講演会

2000.11.14 京大会館

[5-5]

田中文彦

高分子可逆ゲルの形成とその物性—理論・シミュレーションの立場から—
物性物理化学研究会

2001.6.29 京都大学薬学部記念講堂

[5-6]

田中文彦

高分子のコンホメーション変化と可逆ゾル・ゲル転移

ゲルワークショップ イン 浜名湖

2001.8.8-10 浜名荘

[5-7]

田中文彦, 古賀毅, 庄司雅彦

高分子のコンホメーション変化とゾル・ゲル転移

日本化学繊維研究所講演会

2001.11.20 京大会館

§ 3. 相図予測システムの概要

高分子の会合による相転移と相図予測

京都大学大学院工学研究科・高分子化学専攻

田中 文彦

1 高分子の会合による相転移

従来研究されてきた相転移現象は、化学結合的に飽和した分子素単位の集合体としての相や構造の変化を対象にしてきた。その場合、分子素単位間の相互作用によって協力現象として生起する秩序化や状態転換は熱力学量の特異点として表現されるものの、素単位の結合や分解は考えられていなかった。我々が近年導入してきた分子会合による相転移の概念は、これとは全く異なるものである。ここでは、分子素単位の間での会合（物理力による二次的な結合）が体系全体の変化の前提となる。つまり、素単位がそのままの状態が存在する限り相転移は起こらないが、それらが有限個、あるいは無限個会合することによって始めて誘起されるような相転移現象である。分子素単位としては主として高分子鎖を想定するが、低分子についても分子量を小さく設定する特殊な場合として理論的に含めることができる。分子会合をひきおこす力としては、水素結合、疎水性相互作用、静電相互作用が重要である。しかし、現在までに理論・シミュレーションに取り込めているのは前2者だけである。本講演では、分子会合による相転移にはどのようなものがあるか、そのような相転移はどのように理論的に解析すれば良いのか、その結果は相図上でどのように表示されるか、各相の構造はどのような特徴を有するか、それを計算機でシミュレートするにはどうすればよいか、会合した分子はどんな運動様式を持っているか、などの点に注目し、最近の研究の概略を紹介する。

2 分子会合相転移のモデルと理論計算による相図予測の原理

2.1 分子のアーキテクチャ

まず研究対象としては、水素結合や疎水性凝集を引き起こす会合基を高分子鎖上の適切な位置に配置したモデル高分子を考察する。分子パラメータとして重要なのは、高分子の分子量（くり返し単位の数 n であらわす）、鎖1本あたりの会合基の数 f （慣例にしたがって官能数とよぶ）、それが鎖上でどのように配列しているかをしめすパラメータ、会合基（側鎖の場合もある）の大きさ、などがある（図1）。これらは相平衡、ゲル化などの巨視的現象に大きな影響をあたえる基本的な要素である。

たとえば、両末端に会合基を有する高分子（テレケリックポリマー）は末端架橋によりネットワークを形成するが、分子量をそろえたり末端鎖長を調節することができるので、テスト物質として詳しく研究されている。この場合、 $f = 2$ (末端) である。水溶性の高分子であるポリエチレンオキシドの両末端を短い非水溶性のアルキル鎖でキャップした HEUR とよばれる高分子は、ネットワーク形成により剪断速度とともに粘性を増加させるような特徴的なレオロジー的性質をもつので、粘性調節物質として用いられている。

ここではすこし一般化して、いろいろな数 $f = 1, 2, 3, \dots$ の会合基をもつ高分子の混合溶液を考えることにしよう。このような多分散のモデル溶液を考えるのは、問題を複雑に設定しているのではなく、天然高分子の会合現象を考えるときなどにしばしば本質的な意味をもつからなのである。簡単のために以下では f 個の会合基は鎖上で周期的に配列されているものとし、体

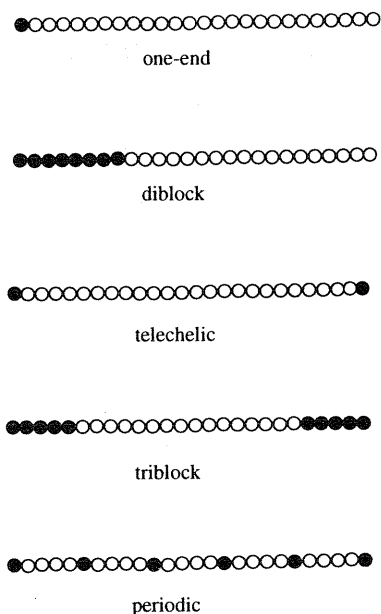


図 1: 会合高分子のアーキテクチャ. 水溶性モノマー (白丸) ベースの主鎖に疎水基 (黒丸) を埋め込む. 疎水基の数, 配置, 大きさ, 分布などにより, 全く異なる 3 次元凝集構造を形成する. 上から順に, 片末端会合基, ジブロック共重合体, 両末端会合基 (テレケリック鎖), トリブロック共重合体, 周期的配置の会合基. これらの高分子が引き起こす相転移や構造転換は, 温度-濃度平面上の相図としてまとめられる.

系中にある f -官能性の一次高分子の重合度を n_f , その総数を N_f とする. すべての官能基のうち f -高分子に属している会合基の割合は $w_f = fN_f / \sum fN_f$ である. これから数平均の会合数は $f_n = \sum fN_f / \sum N_f$ で, 重量平均の会合数は $f_w = \sum fw_f = \sum f^2N_f / \sum fN_f$ であたえられる. 以下では格子理論にもとづく説明をするので, 溶液全体の体積 V を, 一辺の長さが高分子のモノマーのサイズ a であるような仮想的格子を考え, その単位胞の体積 a^3 で割って全格子数を $\Omega \equiv V/a^3$ とする. 簡単のために溶媒分子の体積も a^3 であると仮定する. f -高分子の体積分率は $\phi_f = n_fN_f/\Omega$, 数濃度は $\nu_f = N_f/\Omega$ で与えられる.

2.2 会合様式と会合定数

会合現象の記述には, 会合数とよばれる会合体の大きさをあらわす量と, 結合強度をあらわすパラメータが必要である. ここでは前者を会合体の多重度 k という量で, 後者を会合基 1 個あたりの結合の自由エネルギー Δf_0 でしめすことにしよう.

多重度はひとつの会合体に含まれている会合基 (したがって高分子鎖) の数のことで [1], 水素結合のように 2 つの会合基が対になって結合して飽和するような場合には $k = 2$ である. 以下では, 会合していない未反応の会合基の多重度を $k = 1$ と考えることにする. 疎水性相互作用やイオン相互作用による会合性ゲルでは, ネットワークの架橋点になる会合体の多重度は 3 以上になるのがふつうである. 疎水基によるミセル形成などでは, ミセルの成長とともにまわりの空間には高分子鎖がぎっしりつまり, パッキングの幾何学的な限界により多重度には上限が存在することが予想される. そこで理論モデルでは最大 $k = s_{max}$ までゆるすことにする. 最大値が $s_{max} = 2$ の場合には対結合のケースに帰着する.

これとは対照的に, 微結晶形成による架橋などでは微結晶が熱的に安定に存在しなければならない条件から, 多重度はあまり小さな値をとれないことが予想される. つまり, 多重度には下限があり, その値は結晶の核生成過程での臨界核のサイズと関係しているはずである. そこ

で一般に多重度が最小値 $k = s_{\min}$ より大きく、最大値 s_{\max} より小さい値のみをゆるすような架橋モデルを導入しよう：

$$k = 1 \text{ (未反応)}, \quad k = s_{\min}, \dots, s_{\max}. \quad (1)$$

会合数が一意的にきまるような理想的な場合には $s_{\min} = s_{\max} \equiv s$ で、固定多重度モデルとよぶことにする．とくに $s = 2$ の場合には再び対結合の場合に帰着する [1]．

さて、つぎに会合定数であるが、これは任意の会合基に注目したとき、それが結合状態にある確率に比例し

$$\lambda(T) = \exp(-\beta \Delta f_0) \quad (2)$$

で定義される [1]．ここで、 Δf_0 は結合自由エネルギーである．結合自由エネルギーは会合基の自由状態と結合状態との自由エネルギーの差で定義されている．一般には結合にさいして方位エントロピーや配向エントロピーが変化するので、結合エネルギーだけでなくエントロピー変化も同時に考えているのである．疎水性相互作用では媒質である水の状態変化によるエントロピー変化の効果が大きいことがわかっているので、 Δf_0 のうちエントロピーの項にも注意しなければならない．

これらの一次高分子が溶媒中で形成するクラスターを特徴づけるために、2つの整数のセット $(j; l)$ を導入しよう． $j = (j_1, j_2, j_3, \dots)$ は架橋点に関する指標で、多重度が $k (= 1, 2, \dots)$ であるような架橋点がこのクラスターの中に j_k 個あることをしめしている．また、 $l \equiv (l_1, l_2, l_3, \dots)$ は f -高分子を l_f ($f = 1, 2, 3, \dots$) 個含んでいることをあらわしている．クラスターに含まれる一次高分子の総数は $l \equiv \sum l_f$ である．

さて、溶液全体が会合平衡状態になっているとき、 $(j; l)$ -クラスターの数 $N(j; l)$ 個できているとすると、 $(j; l)$ -クラスターの数濃度は $\nu(j; l) = N(j; l)/\Omega$ 、その体積分率は $\phi(j; l) = (\sum n_f l_f) \nu(j; l)$ となる．クラスター全体の体積分率は

$$\phi^S = \sum_{j, l} \phi(j; l) \quad (3)$$

である．これを“ゾル部分の体積分率”とよぼう．ゲル化しない溶液や、ゲル化する溶液のプリゲル領域ではゾルの体積分率は高分子全体の体積分率に等しいはずである：

$$\phi^S = \phi. \quad (4)$$

しかし、ゲル化がおこってしまった後のポストゲル領域では、有限サイズのクラスターのほかに高分子のネットワーク（無限大のクラスターと考えられる）が存在する．そこで、このネットワークにつながっている f -高分子の数を N_f^G 、その数密度を ν_f^G 、体積分率を $\phi_f^G = n_f \nu_f^G$ と書くことにすると、溶液中のゲルの体積分率は $\phi^G = \sum \phi_f^G$ となり、高分子全体はゲルとゾル部分に分かれる： $\phi^S + \phi^G = \phi$ ．高分子全体に対するゲルの割合をゲル部分 $w^G = \phi^G/\phi$ とよぶ．同様にゾル部分は $w^S \equiv \phi^S/\phi = 1 - w^G$ で与えられる．このように、ゲル化する系と会合体が有限サイズに留まる系とでは、理論的な取り扱いが本質的に異なってくることに注意しよう．

2.3 格子理論による自由エネルギー

相図を導出する原理は、溶液の自由エネルギーを考え、これから化学ポテンシャルを求め、Gibbs の相律を適用することである．本論では高分子溶液の格子理論から出発する．いま仮想的な結晶状態にある一次高分子（棒状になっているとする）と溶媒分子が別々に準備された基準状態から出発してつぎの操作を考える：

1. 高分子を結合してクラスターと（必要ならば）ネットワークをつくる
2. 実際の高分子は柔軟性があるので棒状分子をぐにゃぐにゃの状態にしたときに得る解配向のエントロピーを加える
3. できあがったクラスターとネットワークを溶媒と混合する

このように3段階に分けて考えると、基準状態から測った実際の溶液状態の自由エネルギーは

$$\frac{\beta \Delta F}{\Omega} = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{j,l} \nu(j;l) [\Delta(j;l) + \ln \phi(j;l)] + \chi \phi_0 \phi + \sum_f \nu_f^G \delta_f \quad (5)$$

で与えられることがわかる。ここで $\Delta(j;l)$ は孤立した一次高分子からひとつの $(j;l)$ -クラスターをつくる時に必要な自由エネルギーで

$$\Delta(j;l) \equiv \beta \left\{ \mu^\circ(j;l) - \sum_f l_f \mu^\circ(j_{0f}; l_{0f}) \right\} \quad (6)$$

と書くことができる。 $\mu^\circ(j;l)$ は溶媒中にまだ混合していない仮想状態のクラスターの内部自由エネルギーで、とくにタイプ $(j_{0f}; l_{0f})$ は孤立した f -高分子のことを表している。すなわち $l_{0f} \equiv (0, 0, \dots, 1, \dots)$ (第 f 成分のみが1であとは0), $j_{0f} \equiv (1, 0, 0, \dots)$ である。また、 δ_f は孤立した1本の f -高分子をゲルのネットワークに結合したときに得る自由エネルギーである。これらの中には上記のプロセス1. 2. で得られる結合および解配向の自由エネルギーがふくまれている。式(5)の残りの項は、溶媒の並進エントロピー、有限サイズのクラスターの溶液中での並進エントロピー、高分子と溶媒との非結合的な接触相互作用（フローリの χ -パラメータで表してある）に対応している。 $\phi_0 \equiv 1 - \phi$ は溶媒の体積分率である。ネットワークはマクロな構造物なので並進エントロピーへは寄与しない。

2.4 配向秩序がある場合

会合と同時に分子の配向秩序が起こるような場合には、混合の自由エネルギー、反応の自由エネルギーの他に、分子配向の自由エネルギーを考慮する必要がある。水素結合による液晶の形成は、最も重要な例である。分子の平均配向はネマチックオーダーパラメータ

$$\eta \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (7)$$

により、また層状の液晶構造はスメクチックオーダーパラメータ

$$\sigma \equiv \langle \cos(qz) P_2(\cos \theta) \rangle \quad (8)$$

によって表される。ここで $P_2(x)$ は2位のルジャンドル多項式である。分子A,Bがそれぞれ単独では液晶にならないが、結合した2量体 $C=A \cdot B$ が液晶を形成するようなもっとも簡単な場合には、配向による自由エネルギー

$$\beta \Delta F_{ori} = \left\{ (-\ln Z) + \frac{\zeta}{2} (\eta^2 + \alpha \sigma^2) \nu_C \right\} N_C \quad (9)$$

を加えておく必要がある。ここで $\nu_C \equiv N_C/\Omega$ はメソゲンすなわちC分子の数濃度、 ζ はネマチック相互作用の強さを表すパラメータ、 $\alpha \equiv 2 \exp[-(\pi r_0/d)^2]$ はスメクチック相発現に関連したMcMillanのパラメータである。

2.5 コンホメーション転移がある場合

さらに、高分子のコンホメーション変化により、官能基の数が増えるような複雑な場合には、分子コンホメーションの自由エネルギー

$$\beta \Delta F_{conf} = \beta A_{\lambda} N_{\lambda} + \beta \sum_{f \geq 1} (\sum A_f l_f) N(j; l) + \beta \sum_{f \geq 1} A_f N_f^G \quad (10)$$

を導入する必要がある。ここで、 A_{λ} は非活性状態 (λ -状態) での 1 分子配位自由エネルギー、 A_f は高分子の官能基が f 個活性化された状態 (μ -状態) での 1 分子配位自由エネルギーを表す。自由エネルギーの差 $\Delta A_f \equiv A_f - A_{\lambda}$ は分子の活性化自由エネルギーで、1) μ -分子の f 個の官能基が一斉に励起される場合、2) 各官能基がお互いに独立に励起される場合、3) ζ 個のモノマー列 ($\zeta = 1, 2, 3, \dots$) からなる活性部分が 1 分子の鎖上に j_{ζ} 個励起されるような場合、などの典型的なケースが考えられる。

3 シミュレーションによる構造と運動性の予測

3.1 バネ・ビーズ模型と会合相互作用

理論研究により相図の導出ができると、次の段階として相図上で指定された温度・組成の点で実際にどのような空間構造が形成されるかを、シミュレーションを実行してスナップショットを見ることにより解明することができる。

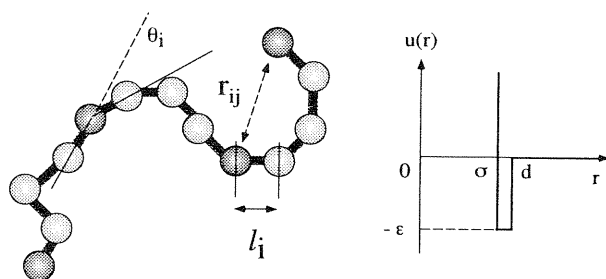


図 2: モンテカルロシミュレーションで用いるバネ・ビーズ模型と会合相互作用。隣り合うビーズは非線形のパネで結合されている。会合基同士は井戸型ポテンシャル $u(r)$ でお互いに凝集作用しあうものとする。非会合基同士ならびに会合基と非会合基の間にはハードコアの斥力のみが働くと仮定して、排除体積効果を考慮している。半屈曲性の硬い鎖に対しては屈曲角 θ に依存する曲げのポテンシャルを導入する。

ここでは高分子鎖のモデルとしてはバネ・ビーズモデルを用いる。一本の高分子鎖は $n+1$ 個のビーズからなり、そのポテンシャルエネルギー H は、

$$H = H_b + H_{\theta} + H_{nb} \quad (11)$$

で与えられるとする。 H_b は結合されたビーズ間の結合ポテンシャルで、ここでは次の形の非線形バネポテンシャルを用いる:

$$H_b = - \sum_{i=1}^n \frac{k_b}{2} (l_{\max} - l_0)^2 \ln \left[1 - \left(\frac{l_i - l_0}{l_{\max} - l_0} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

ここで k_b はバネ定数, l_i , l_0 , l_{\max} はそれぞれボンド i の瞬間的な長さ, 平衡でのボンド長, 最大ボンド長である. また, 曲げのポテンシャルエネルギーは

$$H_\theta = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_\theta}{2} (\cos \theta_i - \cos \theta_0)^2 \quad (13)$$

の形を仮定する. ここで, θ_0 は平衡状態での結合角である. 最後に, H_{nb} は隣接していないビーズ間の相互作用を表す. 活性基を区別するために 2 種類のビーズを導入し, 会合基, 非会合基と呼ぶことにする (図 2). 隣接していない非会合基同士, または非会合基と会合基は直径 σ の剛体球ポテンシャルで相互作用をし, 会合基同士は次の井戸型ポテンシャルで相互作用をするとする:

$$H_{nb} = \sum_{i < j}^{(nbs)} u(r_{ij}), \quad (14)$$

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r_{ij} < d \\ 0 & d \leq r_{ij} \end{cases} \quad (15)$$

ここで r_{ij} はビーズ i と j の間の距離で, $\sum^{(nbs)}$ は隣接していない会合基についての和を表す. シミュレーションは通常のメトロポリス法を用いて行う. このモデルにおいて重要なパラメータは, 引力相互作用の強さ $\varepsilon/k_B T$, 会合基の数 f , 鎖にそった配置などである.

3.2 分子内ミセル形成

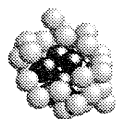
会合高分子は, 希薄溶液中では分子内ミセルを形成する. ミセルの基本的な構造は会合基の凝集体がコアになり, その表面は非会合基からなる部分鎖のループで覆われた二重構造の (ミクロ相分離した) 球状ミセルである. 鎖上に周期的に会合基をもつ周期会合高分子のシミュレーションの結果を図 3 に示してある. ここでは $\varepsilon/k_B T = 5$, 会合基間の周期を 4 とし, ビーズ数はそれぞれ (a) $n = 41$ と (b) $n = 201$ とした. 会合基と非会合基がそれぞれ黒色と灰色の球で示されている. 図 3(a) に示してある様に, 分子量が小さい間は 1 個のミセルが形成されるが, ミセルのコアは部分鎖のループの排除体積効果により飽和するので会合数に上限があり, 分子量の増大とともに複数のミセルが出現する [2, 3]. この事実は, 最大会合数 s_{max} を仮定した理論の正しさを実証するものである.

4 相図予測とシミュレーションの実例

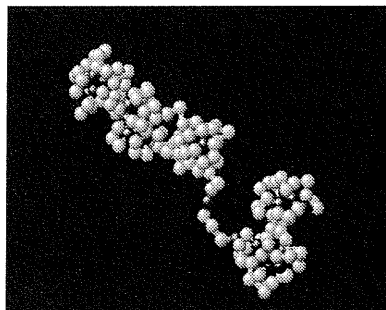
以上で準備ができたので, 以下では相図予測 (理論計算) と, それにもとづいてパラメータを設定し実行したシミュレーションの若干の例を挙げる.

4.1 会合による相分離 I (高分子ブレンドの場合)

現在, 研究されている高分子系の相分離現象は, 高分子のブレンド (A/B) や, 高分子ブロック共重合体 (A-B) など, 前者ではマクロ相分離が, 後者ではミクロ相分離が主たる研究対象である. しかし, 分子会合による相分離では高分子 A と高分子 B の会合 (主として水素結合による) によって誘起される相分離を考えるのである. もっとも簡単な場合は A と B が末端会合基によって可逆ブロック共重合体 (A-B) を形成する場合で, 水素結合力の調節, 温度変化などによりブレンド的な性質から化学結合ブロック共重合体的な性質に連続的に変化させるこ



(a)



(b)

図 3: 周期的会合高分子の分子内ミセル. (a) 低分子量ではマイクロ相分離した球状ミセルが形成される. コアは会合基の凝集体で, 非会合基短鎖のループでできたコロナでおおわれている. 空間充填に制限があるので, ミセルはある限界分子量で飽和し, それ以上の分子量になると成長しないで2つに分裂する. 限界会合数はこの場合10程度である. (b) 複数の分子内ミセル形成による数珠構造. 高分子量では飽和ミセルが数珠状に配列したネックレス構造をとる. 多鎖の存在する溶液中では分子間で同様の構造のミセルが形成され, 架橋点として作用することが予測される.

とができる. 一般にはマクロ相分離とマイクロ相分離が競合することになり, 新しい興味深い相転移現象が観測される可能性がある. 現在までに実験的に確認されているこのタイプの相分離現象は, (末端会合では少しマイクロ相の誘起力が弱いので) 高分子 A のサイドに短い高分子や界面活性剤 B を多数会合させる $A \cdot B_f$ ($f \gg 1$) 型のものである. 我々は実験に先だって2量体形成でこのようなマイクロ・マクロ相分離の競合の可能性を指摘した(1991)が, 2量体では会合力が弱くマイクロ相分離が確認されなかった. 最近になって全く同一の概念であるが, 会合力を高めるために主鎖ポリ4ビニルピリジンに短鎖3-ペンタデシルフェノール(界面活性剤)を側鎖として水素結合させる「分子ブラシ」の系において確認された(1996). ミクロ相分離はラメラ構造を取り, 混合比により周期が変化する. このような側鎖型の分子会合相転移の相図(理論予測)を図4に示す. 最近の実験については[4]を参照のこと. 完全な実験的相図の報告はまだなされていない.

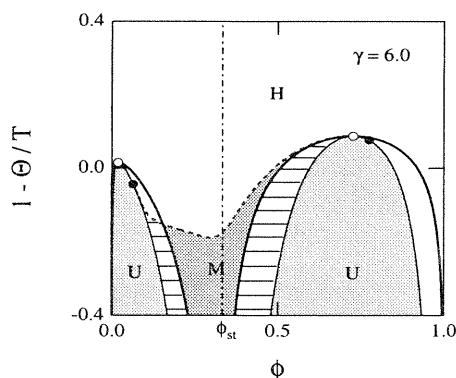


図 4: 櫛形側鎖会合によるマクロ相分離とマイクロ相分離の競合する相図. 均一相 (H), ミクロ相分離領域 (M), 不安定領域 (U) が示されている. 化学量論的な組成 ϕ_{st} , すなわち, A 会合基の数と B 会合基の数がちょうど等しくなるような組成では, 会合体が最も効率よく形成されるので, その近傍でマイクロ相分離が起こりやすくなる. マクロ相分離領域の頂点には臨界相溶点 (白丸) がある. ミクロ相分離境界 (破線) とスピノダル線 (細い実線) との交点 (黒丸) はリフシツ点と呼ばれ, 波数が有限のオーダーパラメータが出現し出す点である.

4.2 会合による相分離 II (溶媒和の場合)

以上と少し異なるタイプの分子会合相分離現象に、溶媒和によって誘起される高分子溶液の相分離がある。とくに水溶液中で、溶媒である水が水素結合により高分子に結合する水和は重要である。水素結合の強さによって相図は大きく2種類に分けられる。小さい会合定数に対しては、高分子の分子量が小さいあいだは、通常のドーム型の低温相分離に加えて、高温領域に閉じたループ型の相分離領域が出現する。ループ型相分離は、頂上に高温相溶臨界点 (UCST) と底に低温相溶臨界点 (LCST) をもつ。したがって、ドーム頂上の UCST と合わせて、体系は3つの臨界点をもつことになる。中間温度領域で相溶するのは、高分子が溶媒の衣を着て環境となじみやすくなるからである。分子量を大きくすると、ドームの UCST とループの LCST が近づき、ある分子量で一点に融合する。ちょうど融合したとき、臨界点は二重臨界点になる。この分子量の臨界値以上では、ドームとループはつながって砂時計型の相分離領域になる。

しかし、会合定数を大きくすると、分子量が大きくしてもドームとループは融合しない。無限に大きい分子量に対する臨界温度はフロアリの Θ 温度に対応するから、このような場合には3つのテータ温度をもつことになる。

以上の理論と、実験的に相図が調べられている水溶液系 (ポリエチレンオキシド/水) のデータとを比較検討した結果を図5に示す。ひとつの分子量に対してフィットさせて水素結合定数を決めると、他の分子量に対して良好な一致が得られる。このように、水溶液でしばしば見られるループ型や砂時計型の相分離は、溶媒和の考えから説明できることがわかる。

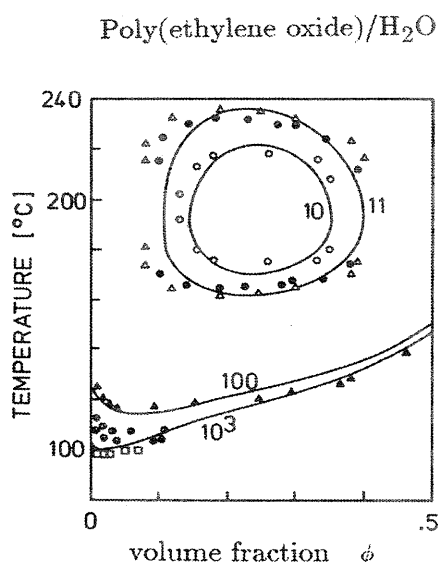


図5: ポリエチレンオキシド水溶液の閉じたループ型の二相分離領域。縦軸は温度、横軸は高分子の体積分率。実線は理論計算。数字は統計単位の数であらわした高分子の分子量。記号は対応する分子量の高分子に関する畳点の実験データ。分子量を大きくすると相分離ループは大きくなる。低温領域に予想される相分離ドームは、ポリエチレンオキシドの結晶化にさまたげられて観測されない。

4.3 会合によるゲル化 (疎水性凝集ゲル)

ここで考える分子会合によるゲルは、架橋が熱運動で崩壊、再編成可能なほど十分に弱く、観測時間内に有限の寿命をもつ会合体で形成されているようなゲルである。主として会合高分子 (疎水基で修飾された水溶性高分子) のゲルを対象に研究してきたが、これ以外にも生体高

分子ゲル、イオノマー、微結晶ゲルなど多くのゲルがこの範疇に属している [5, 6]. 分子会合によるゲルの特徴は、まず第一にゲルのネットワークのトポロジ的な構造は凍結していないという点にある。架橋構造は熱運動や外力によって崩壊し、あらたな会合によって生成されるような本質的にダイナミックなものである。そのため、体積相転移のような形態を保つ変化は基本的には起こり難く、代わってゾル・ゲル転移、(一見矛盾するようであるが) ゲル固体の流動性、網目高分子自体の相分離、ミクロ相形成や液晶化などの、これまでに研究の対象に入っていなかったような新しい世界が開けるのである。第二の特徴は架橋点の構造が複雑で、点というよりも内部構造を持つ空間領域となっている場合が多いことである。これらの特徴から、分子会合ゲルの研究の再優先課題は、ゾル・ゲル転移の性質の解析 (とくにゲル点の精密決定)、架橋構造と分子運動の解析ということになる。これらの分子機構が解明されれば、ゲル点の人工移動、転移の鋭さの調節などを通じて分子会合ゲルを制御することも不可能ではないだろう。

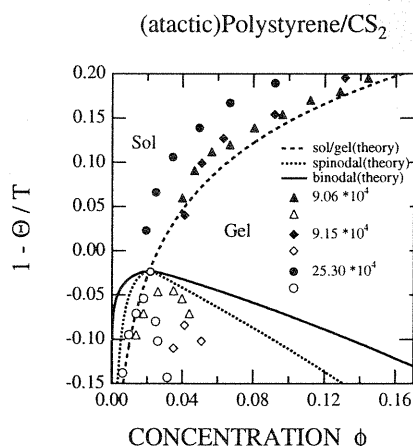


図 6: ポリスチレンの可逆ゾル・ゲル転移と相分離とが競合する相図。縦軸はテータ温度 ($\Theta = -70^\circ\text{C}$) を基準にとった温度。横軸は高分子の体積分率。3種の分子量でゲル化点 (黒塗りの記号) と曇り点 (中空の記号) を測定。3種の線は理論計算。実線はバイノダル線、点線はスピノダル線、破線はゾル・ゲル転移線。理論計算は分子量 9.06×10^4 のデータにフィットさせた。

相図解析の例として、ポリスチレンのゲル化を考えよう。1979年に米国 Case Western Reserve 大学の研究グループが、(アタクチック) ポリスチレン/二硫化炭素溶液のゾル・ゲル転移と相分離が競合 (あるいは共存) する興味深い相図の実験データを報告した (図6 図中の記号)。我々は、会合性相互作用を取り込んで格子理論の新たな展開を行い、これをもとに相図の導出に成功した (図6 図中の3種の線)。

次に、疎水化された水溶性会合高分子に関して研究を行った。疎水基の分子内会合と分子間会合が競合し、温度・濃度に応じて様々に会合形態を変化させる。特に、両末端会合基の場合には、分子内会合はただ一種類のループ形成しかないので問題が著しく単純化され、詳しく解析することができる。この単一ループは片末端に複合会合基1個を有する擬分子とみなすことができるので、溶液はテレケリックポリマー ($f=2$) と片末端会合性ポリマー ($f=1$) との混合溶液として理論的に取り扱うことができる。これはまた、テレケリック会合高分子に低分子界面活性剤を添加した系のゾル・ゲル転移を調べる問題と数学的には等価になる。異なる点はループと鎖との数が熱力学的な条件によって自動的に定まっているという点だけである。濃度や温度の変化とともに、ループだけの凝集体であるフラワーミセルが出現したり、ゲル化が先行したりする。図7にはフラワー相、ゲル相、マクロ相分離を含む相図と、MCシミュレー

ションにより得られたそれぞれの相のスナップショットを示している。

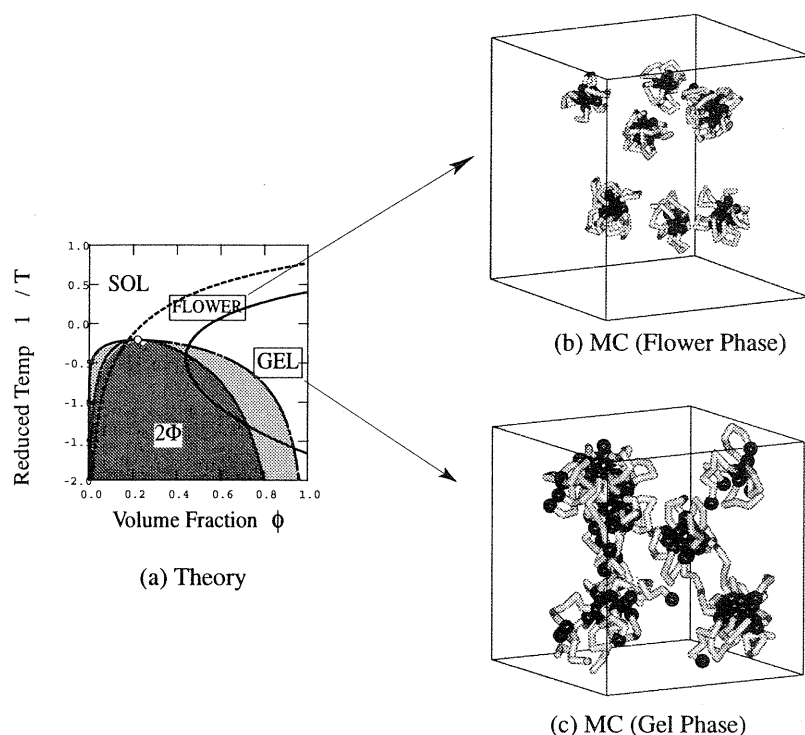


図 7: (a) テレケリック会合高分子のゲル化と相分離が競合する相図。単調にゲル化するのではなく、途中で自己ループのみからなるミセル（フラワーミセル）が支配的となる領域が出現する。また、分子内会合により分子間会合が阻害されるため、低温で必ずしもゲル化しやすいわけではないことがわかる。ある温度範囲では希薄溶液とフラワー相が 2 相平衡状態になる。この場合、濃厚相にはフラワーミセルが凝縮されているので、規則配列のような高次の空間秩序が現れる可能性があり、一部の実験では格子構造が確認されたという報告もある。(b) 低濃度でのフラワー相の MC スナップショット。会合数 10 くらいのフラワーミセルが安定に存在する。(c) 高濃度でのゲル相の MC スナップショット。ミセルが架橋点になっている。架橋点は複数のブリッジ鎖で多重に連結されているものもある。

このような多くのループ構造が生じる系の会合形態は複雑であるが、高分子濃度の増加とともに次第にループがブリッジ鎖に変化することが期待される。孤立鎖がループを形成する確率 ζ は、その分子量と会合定数に依存する。両末端が同一地点に来なければならないので、

$$\zeta = B e^{-\beta \Delta f_0} / n^{3\nu + \gamma - 1} \quad (16)$$

となるはずである。ここで、 ν はフローリの指数、 γ は自己回避ランダムウォークの総数を表す臨界指数、 B は数定数である。 ζ の指数は良溶媒中でも、テータ溶媒中でもほぼ同一の値 $3/2$ となる。前節の理論で N_1 (ループ个数) と N_2 (線状分子) の割合が ζ で与えられるとした 3 成分溶液に適用すると、クラスターの分布や、鎖の会合様式が解析できる。すべての鎖は、孤立開裂鎖、孤立ループ、フラワーミセル（ループだけで形成されるミセルのこと）、ブリッジ鎖、自由末端鎖、自由末端ループの 6 つのカテゴリーのどれかに分類される（図 8）。図 8(b) には、単一ループの生成確率 ζ （会合定数と分子量に依存）が与えられたときに、鎖の 6 つの会合様式が濃度増加とともに互いにどのように入れ替わるか理論計算を行った結果をしめしてある。この場合のゲル化濃度は、会合定数でスケールした濃度 $c \equiv \lambda \phi / n$ で表して、 $c = 2.2$ である。このように確率 ζ が大きい場合には、ゲル化点前にフラワーミセルができることを示唆している。

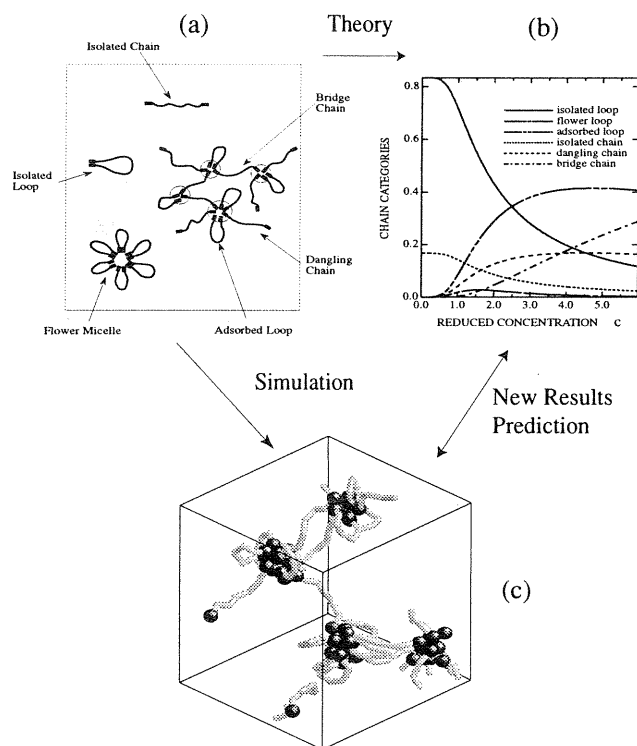


図 8: テレケリック会合高分子のネットワーク形成過程におけるループ鎖数とブリッジ鎖数の変化。(a) 6つの基本的会合様式, (b) 高分子の総濃度に対する各会合様式の相対的な割合, 孤立鎖, 孤立ループが濃度増加とともに減少し, ブリッジ鎖, 結合ループが増加する様子がわかる. フラワーミセルの数は, ある濃度でピーク値を示す. (c) ネットワークの MC スナップショット. 希薄溶液においてフラワーミセルが形成されてからゲル化に至る.

4.4 会合高分子と界面活性剤との相互作用

このような会合高分子溶液に界面活性剤を添加することによって, レオロジー的性質や相挙動などが大きく変化する. 会合高分子と界面活性剤は洗剤, 塗料, 薬品などの広い範囲でともに使われることが多く, それゆえに会合高分子と界面活性剤の相互作用は応用上で大変重要な問題となっている. また, そのような複合系の物性の制御のための基礎的原理の確立は科学的な視点から見ても重要な問題である [7]. 図9には, 会合高分子/界面活性剤/水の3成分相図と, 周期会合高分子が界面活性剤と複合ミセルを形成することによりコンホメーション変化を起こしている MC スナップショットをあわせて示してある. 相図中の実線はゾル・ゲル転移線, 破線は界面活性剤だけで形成するミセルの cmc を表す. 両者が交叉する点 (MGP) では, ゲル化と (純粋) ミセル形成が同時に起こる点で, 多相臨界性の例となっている. 高分子は界面活性剤の添加とともに混合ミセルを形成し, これが架橋点となって会合体が成長する. しかしながら, 界面活性剤を過剰に添加すると, 高分子の疎水基ですでに形成されていた架橋点が界面活性剤により破壊されることになるので, ゲルが抑制される. このように, 界面活性剤の添加には2つの拮抗する効果があり, どちらが優勢であるかは添加濃度による. 相図中の SMG と記した点は, 高分子と界面活性剤の協力効果によりゲル化が最も促進される点である.

界面活性剤は, 高分子のコンホメーションにも同様の2つの拮抗する効果を及ぼす. 混合ミセル形成によりグロビュール状に収縮した高分子が, 過剰な添加により複数のミセルに分裂してコイル状にもどる. このようなコンホメーション変化の結果から, 会合高分子の希薄溶液の粘度におよぼす添加界面活性剤の影響が予測される. すなわち, 界面活性剤の低濃度領域では

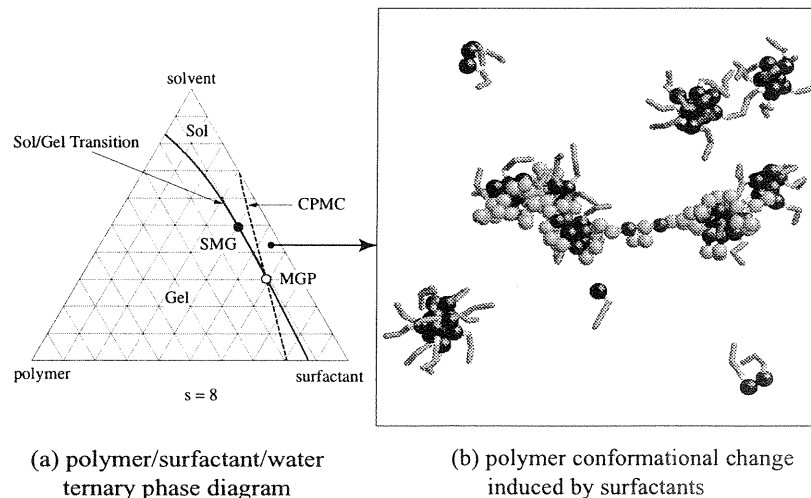


図 9: 会合高分子と界面活性剤との相互作用. (a) 3 成分相図. ゴル・ゲル転移線と cmc が交叉する点 (MGP) が多重臨界点. 界面活性剤の助けを借りてゲル化が最も容易になる点 (SMG) が存在する. (b) 混合ミセルの MC スナップショット. 高分子のコンホメーション転移が誘起される.

粘度はあまり変化せず, 界面活性剤を添加することによって粘度が減少し, さらなる界面活性剤の添加によって粘度が上昇する. このような傾向は報告されている実験結果と定性的に一致する.

4.5 会合による液晶 (水素結合超分子液晶, 水素結合液晶ネットワーク)

同様の分子会合相転移のコンセプトは, 液晶相形成にも適用できる. 最も単純なものは非液晶性の A 分子と B 分子を水素結合で末端結合した複合分子 $C=A \cdot B$ が液晶を形成する場合である. 複合分子は熱的に分解可能であるので, 温度変化により等方相からネマチック, スメクチックへと可逆に相転移する. 実際はピリジンとカルボン酸の間の強い水素結合を用いて, $A \cdot B \cdot A$ 型の複合分子で加藤氏らによって分子会合液晶が始めて確認された [8].

図 10 (左) は, A 分子の剛直な頭部と B 分子の剛直な頭部とが水素結合して 2 量体を形成する 2 成分無熱混合系の相図である. ここでは両方の分子の頭部が会合してはじめてメソゲン基を形成するものと考えている. 横軸は A 分子の体積分率, 縦軸は換算温度である. 太破線はアイソトロピック相とネマチック相との間の ($I \leftrightarrow N$) 転移線, 太実線はネマチック相とスメクチック相との間の ($N \leftrightarrow S$) 転移線, 細実線は 2 相共存曲線である. グレー領域は不安定領域である. この混合系では, 2 相が共存する場合には, 一方の相は常にアイソトロピック相 (I) となる. 他方の相は温度条件に応じてネマチック相, またはスメクチック相となる. 図 (右) はネマチック相の MC スナップショットである. 中央あたりでオーダーパラメータは 0.3 位の値になっている.

混合熱がある場合にはよく知られているように, マクロ相分離による 2 相共存領域がドーム型の一つの領域として相図上にあらわれる. 会合系では, 会合の効果により化学量論的体積分率のまわりで相溶性が増し, 低体積分率側と高体積分率側とにわかれた 2 つのドーム状領域があらわれる. この相溶性の増大に由来する中央の 1 相領域に液晶相が生じるのである.

以上のような水素結合性液晶分子は, 高分子の側鎖にスペーサを経て付けることにより, 側鎖型高分子液晶に拡張できる. ただし, 側鎖が別の分子あるいは側鎖と会合状態にある場合にのみ液晶秩序が生起するようなものが本来の水素結合液晶と考えられる. さらに側鎖の末端同士が会合する場合には一種の鎖間架橋の役目を果たすので, 架橋領域がネマチックであるよう

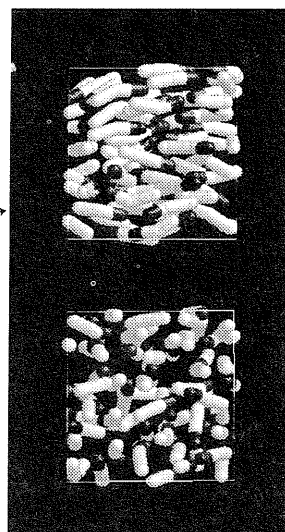
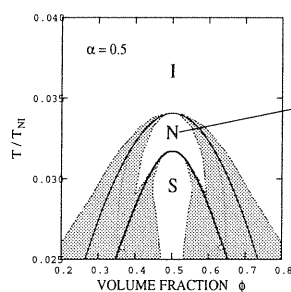


図 10: 水素結合 2 量体の液晶転移. (a) 相図. (b) ネマチック相のピンポイント MC スナップショット. 等方相 (I), ネマチック相 (N), スメクチック相 (S) と重層的に相転移が起こる. 一次相転移にともなう 2 相平衡領域 (影をつけた部分) が出現する. これは棒状分子にみられるチムニー型のギャップが左右両方からできて中央で合体したものと考えられる会合系に特徴的なパターンである.

な高分子可逆ゲルができることになる. このように, ゲル化と液晶オーダを組み合わせると, 無限の可能性が開けるのである. 詳細は加藤氏の解説 [8], モノグラフ [?] 等を参照されたい.

5 会合による相転移の一般的特徴と可能性

最後に, 分子会合による相転移に共通の特徴をまとめておこう.

- 多相臨界性

複数の相転移が共存, あるいは競合する. このために, それぞれの相転移では見られなかった新しい臨界現象 (多重臨界現象) が見られる. また, 高分子性と液晶性, 連結性と流動性などの異なる性質を組み合わせ, それぞれにない性質のものを作り出すことができるので, まだ我々が知らない新しいタイプの相転移を発見できる可能性がある.

- 可逆性

分子単位は会合により互いにゆるく結合しているので離合集散が容易であり, 相転移も可逆に誘起できる. また, 外部パラメータの調整により分子間結合の切断・再生を容易に行うことができ, 内部状態を精密かつ動的に制御できる. 可逆性を利用して転移現象を熱機関サイクルとして用いることができる.

- 動的平衡性

分子会合は静止状態にあるのではなく本質的にダイナミックな平衡状態にあるため, 構造の分解と再編成が容易である. つまり, 全体としての連結性を保ちながら構成分子の組み替えが可能である.

以上のようなユニークな特性の分子メカニズムが解明されると, 応用が無限に広がるものと期待される.

本小文の目的に応じて、参考文献は解説・レビューのみにとどめた。それぞれのテーマについては各解説の末尾にある原著論文を参照されたい。

参考文献

- [1] 田中文彦, 表面 **31**, (1993) 483; 田中文彦, 表面 **34**, (1996) 549.
- [2] F. Tanaka and T. Koga, *Comp. Theor. Polym. Sci.*, **10**, (2000) 259.
- [3] F. Tanaka and T. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **74**, (2001) 201.
- [4] G. ten Brinke and O. Ikkala, *Trends in Polymer Science* **5**, (1997) 213.
- [5] J.M. Guenet, "*Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*", Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers (1992).
- [6] K. te Nijenhuis, *Ad. Polym. Sci.*, **130**, 1 (1997).
- [7] E.D.Goddard and K.P.Ananthapadmanabhan ed., "*Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*", CRC Press, Boca Raton, FL, (1993).
- [8] 加藤隆史, 油化学 **43** (1994) 47.
- [9] A. Cifferi ed., *Supramolecular Polymers*", Marcel Dekker, Inc., (2000).

§ 4. 相図予測の例

Computational System for Phase Diagrams of Associating Polymers

Masahiko Ishida Shoji and Fumihiko Tanaka

Dept. of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering,
Kyoto University

会合高分子溶液のための相図予測計算機システム

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻
庄司（石田）雅彦・田中文彦

近年，コンピュータによる設計，開発，製造等の支援，いわゆるCAE (Computer Aided Engineering) に対するニーズが高まっている．ここでは，我々の研究室でこれまで構築してきた「会合溶液理論」に基づく会合高分子溶液のための相図予測計算機システムについて紹介する．

Why Do We Study Phase Behavior of Associating Polymers ?

Mixture of associating polymers



Non-covalent bonding(Association)

Hydrogen Bonding, Hydrophobic Interaction, etc.

Supramolecules



New Properties and Functions

Eco-friendly industrial materials
Biomacromolecules

なぜ会合高分子溶液の相挙動の研究を行うのか？

非共有結合により分子間で結合する（通常「会合する」という）能力を有する分子は、複合体を形成することによりそれぞれの分子が単体で有するものとは異なる新しい性質や機能を発現する。このような複合体は「超分子」とよばれ、近年非常に注目をあつめている。超分子化学 (Supramolecular Chemistry) という1つの学問分野を形成するほどである。

超分子は以下のような理由で注目されている。

1) 簡便な製造プロセス：

異種（同種の場合もある）分子を混合するという簡単な操作によってさまざまな新奇な性質をもった材料を生み出すことができる。

2) 優れたリサイクル性：

非共有結合によって形成されるという特徴のゆえに適度な昇温等により容易に分解することが可能であり、原料分子を破壊することなく回収できる。

したがって、これを工業材料に用いることにより環境負荷の低減という現代社会における最大のニーズに応えることができる。

高収率での原料分子の回収は、原料調達コストの低減にも寄与する。

3) 生物組織のもつ高機能の源泉：

生体をはじめとする生物の組織は水素結合や疎水性凝集などの非共有結合によってうみだされた超分子の集合体であると考えられる。さまざまな超分子が複雑に連携することによりこれまで人工的には再現できなかった高機能が実現されている。人工的に作り出された超分子も人類が求める高機能を実現することのできる夢の材料となる可能性を秘めている。

特に高分子が素単位であるような会合高分子溶液の相挙動を明らかにすることは、個々の超分子やその集合体としての生体、組織の物性を理解するために必要不可欠である。

Aim

Clarifying phase behavior of associating polymers from molecular levels

Development of the computer system for predicting phase diagrams

→ Clarifying properties of biomolecules and tissues

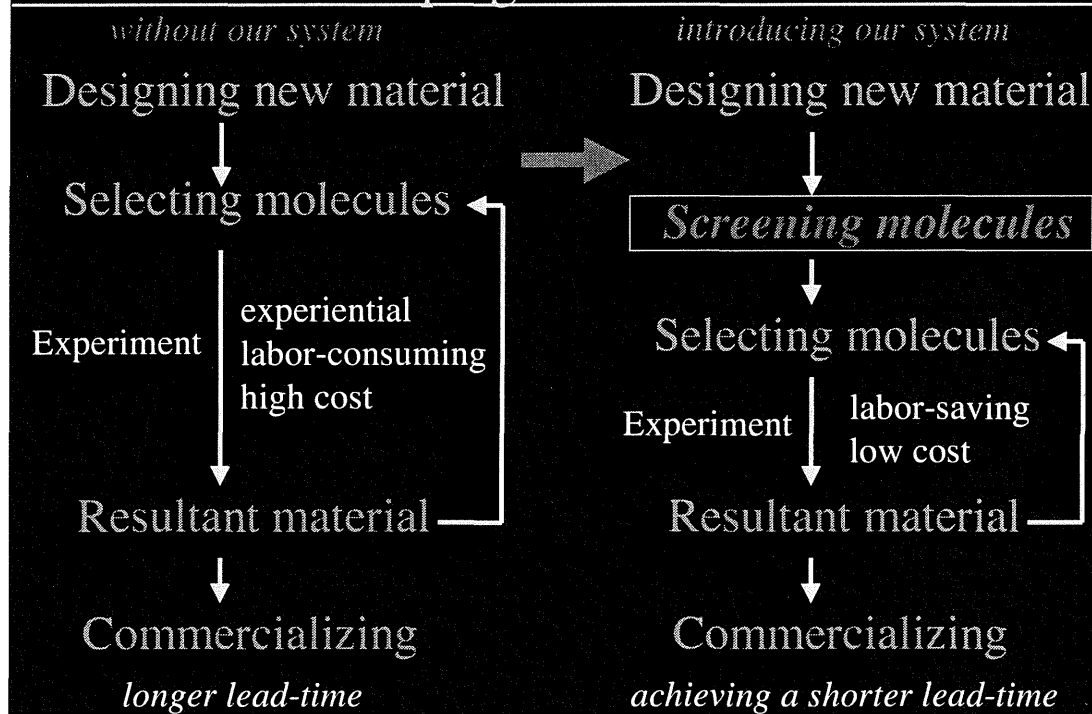
本研究の目的

本研究は、統一された枠組の中でさまざまな会合高分子溶液の相挙動を分子のレベルから解明することを可能にする理論を構築することを学術的な目的としている。また、その理論を基礎として新奇な機能を有する超分子の探索や、超分子からなる新規工業材料の設計・開発を支援する相図予測計算機システムを構築することにより、産業界における環境との調和への試みを支援する。

究極の目的は、会合高分子溶液の相挙動について得られた知見にもとづいて天然高分子、生体高分子およびその集合体としての組織のもつ特異な物性を解明することであり、それによって、生物世界に適合した高機能の人工材料を開発するための基本的な要件を明らかにすることである。

以下では、相図予測計算機システムの概要を説明し、いくつかのモデル体系について予測される相図を紹介する。

Process of Developing New Materials



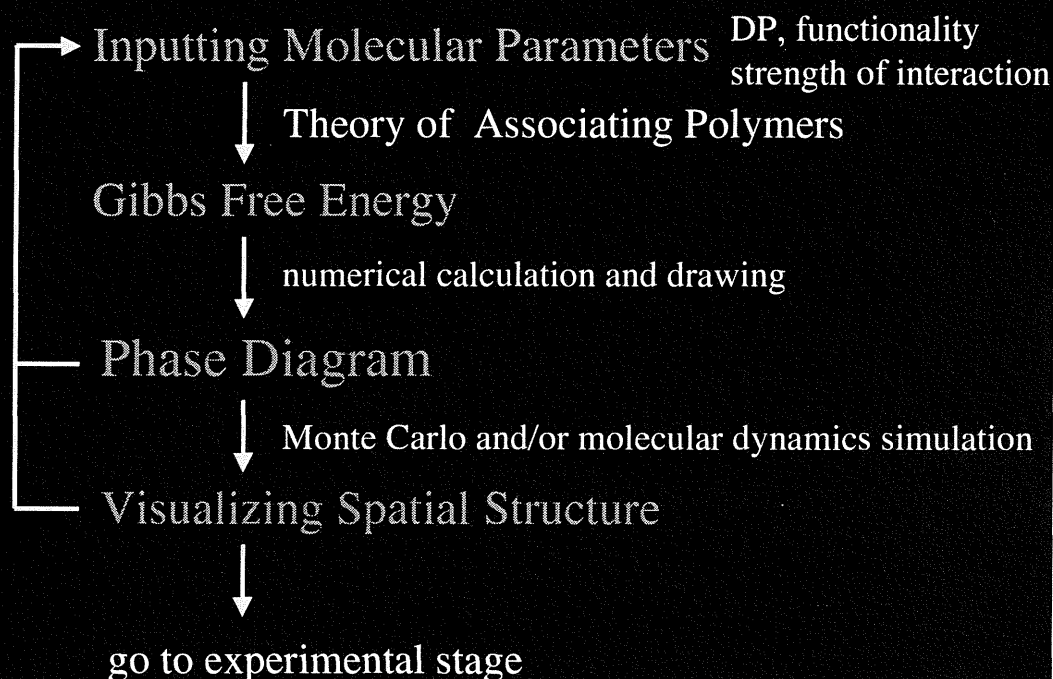
新規材料の開発プロセス

新規材料開発の通常のプロセスは上に示すようなものである。

新規材料の目標とするべき機能や性質などの設計が行われた後、そのような新規材料を作るのもっとも適した分子、ないし分子の組み合わせが実験を繰り返すことにより試行錯誤的に探索される。そして、適当な分子や分子の組み合わせを発見することができれば初めて商品化に進むことができる。この探索のためには多くの経験と勘が重要な役割をはたす。また、原料を変えて実験を繰り返すため、労働力消費が多くコストが高い。さまざまな廃棄物質の発生など環境に与える負荷も非常に大きい。商品化までのリードタイムが長いという問題もある。

この開発プロセスに我々の相図予測計算機システムを導入すると、新規材料の設計ののち、実験を行う前に、その目的にあった分子だけを相図予測計算機システムによってふるいにかけ、温度濃度などの実験条件を大枠で決めることができる。したがって、経験や勘にたよらなくてもよくなり、また、実際の実験の繰り返し回数を減らすことが可能となるので、人的コストが大幅に軽減され、全体の開発コストも大幅に引き下げることが可能となる。廃棄物質の発生も最低限におさえることができるので、開発プロセスでの環境への負荷が激減する。商品化までのリードタイムを短縮できることは大きな利点である。

Survey of our System



システムの概要

本システムでは以下のような手順で相図を導出する。基本的な手順は、実験により新規物質を探索する場合と同様である。本来なら実験を行わなければならなかったところをできるだけ理論計算に基づくシミュレーションで代用することにより、環境への負荷を可能な限りおさえ、開発コストを低減させ、開発に要する時間を短縮しようというものである。

1. 体系を選択する。構成分子の重合度、会合基の数、会合の種類、会合力の強さ、その他の分子間相互作用の強さ等を入力する。
2. 「会合溶液理論」を用いて系の自由エネルギーを導出する。
3. この自由エネルギーを用いて、数値計算により相図を導出する。
4. 得られた相図が目標とする新規材料に適合しないものであれば、別の体系を選択してやりなおす。目的にあった相図が得られた場合には、相図上の適当な点を選択し、そこでの系の構造をピンポイントでMonte Carloシミュレーション、Molecular Dynamicsシミュレーション等により視覚化する。
5. 目的に合った体系が見つかるまで分子デザインやパラメータを変えて探索を行い、目的に合ったものがみつかったならば、それに対応する物質を使っての実験段階へ進む。

Some Important Examples

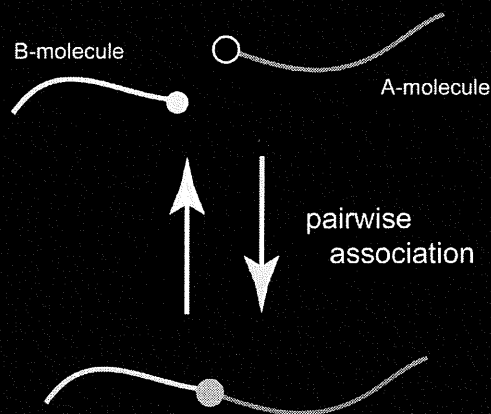
重要な例

以下に本システムによって得られた相図の例をあげる。

現時点では，すべての会合は水素結合のような1対1結合を仮定している．疎水性凝集のような多重結合，また静電相互作用へのシステムの展開は現在進行中である。

Example 1: Dimerization

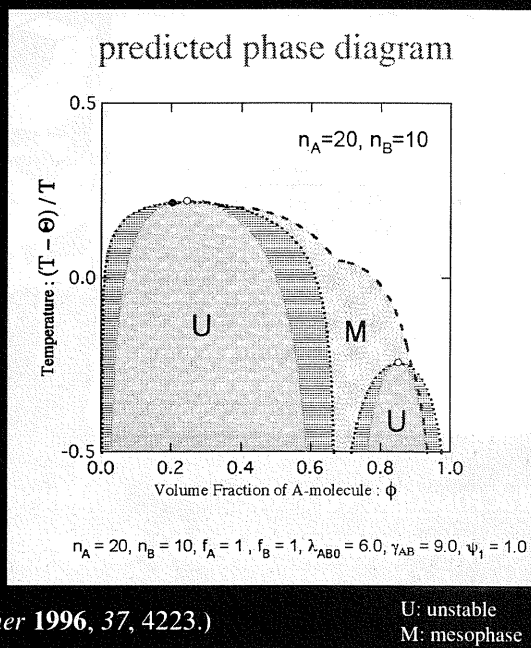
Tanaka, F.; Ishida, M.; Matsuyama, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5582.



ex.

one-end-aminated polystyrene +
one-end-carboxylated poly(ethylene glycol)
or one-end-sulfonated poly(ethylene glycol)

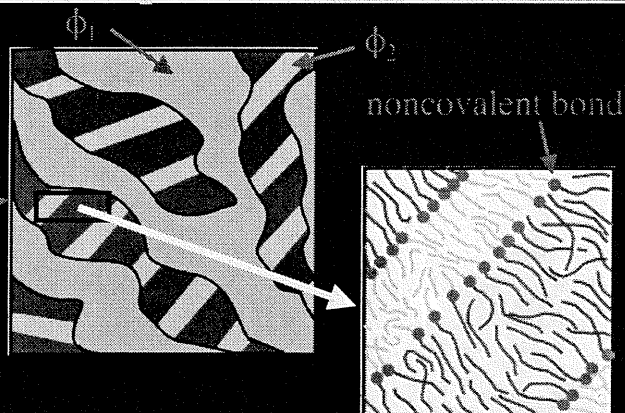
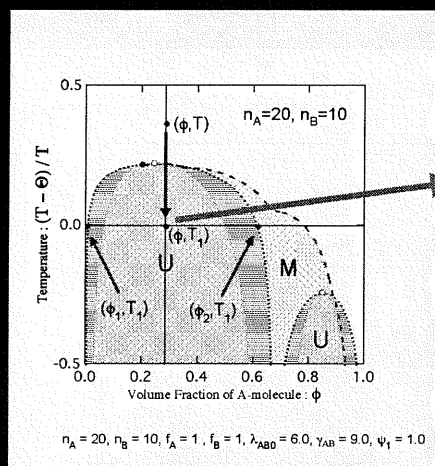
(Inomata, K.; Haraguchi, M.; Nose, T. *Polymer* **1996**, *37*, 4223.)



会合による二量体形成

それぞれ片末端に会合基をもつA鎖分子とB鎖分子とが対で会合（水素結合）して直鎖状二量体A・Bを形成する。このような系では、未会合の異種分子間での反発相互作用を駆動力とするマクロ相分離と、二量体内での異種分子間の反発相互作用を駆動力とするミクロ相分離の両方があらわれることが期待される。右側に示した相図は、予測される相図である。“U”で示した不安定領域とそのまわりのハッチングされた準安定領域を含めた領域がマクロ相分離領域である。破線が乱雑位相近似 (RPA) により得られた秩序／無秩序転移線であり、それより低温側の“M”を付した領域がミクロ相分離領域である。白丸は臨界相溶点、黒丸はメソスコピックな構造が生じることによりオーダーパラメータ $\delta\phi_q$ の波数が有限の値 ($q \neq 0$) をとりはじめる点 (リフシツ点) である。化学量論的組成（この例では $\phi=2/3$ ）の近傍では未会合分子よりも二量体のほうが多量になるため、マクロ相分離することができなくなる。その一方で、異種分子間での反発相互作用はこの領域でも特に低温では強く働くため、二量体の会合が切れない分子のスケールでA鎖分子とB鎖分子とが相分離し、メソスコピックな構造が生じる。

Macroscopic and Mesoscopic Structure



Microscopic ?

Macroscopic ($q \sim 0$)

two-phase coexistence (ϕ_1, ϕ_2)

spinodal line: $S(0)^{-1}=0$

Mesoscopic (small q)

ordered structure

(lamellar, hexagonal, BCC, bicontinuous)

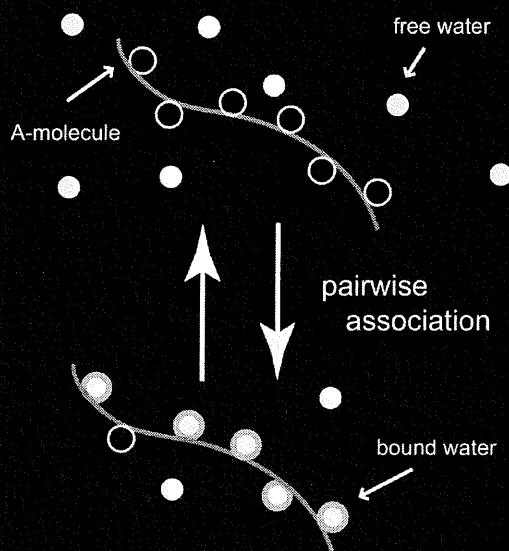
ODT: $S(q)^{-1}=0$

マクロ相分離とメソスコピック構造

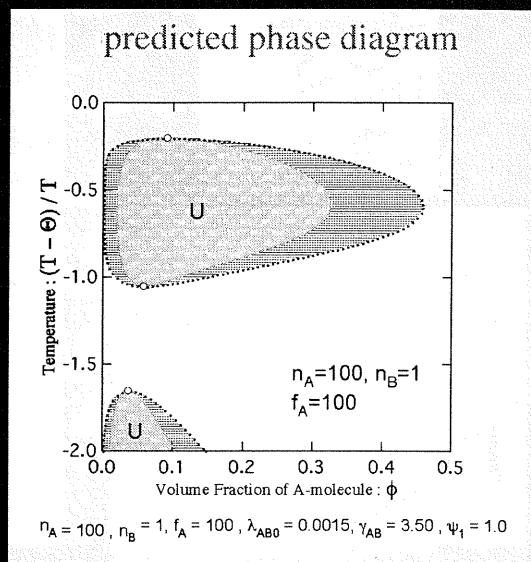
例えば相図中に点で示した状態 (ϕ, T) にある溶液を不安定領域内の温度 T_1 まで急冷すると、中央の図に示すような巨視的な二相分離状態となる。このとき組成 ϕ_2 の相は分子スケールの A 鎖分子領域と B 鎖分子領域とからなるメソスコピック構造（ラメラ構造、ヘキサゴナル構造、BCC 構造、双連結構造など）を示す。その際、A 鎖分子領域と B 鎖分子領域との界面に会合点が並ぶ。このような会合によるミクロ相分離構造を（連続体モデルではなく）分子シミュレーションで導出することは今後の課題となっている。

Example 2: Hydrated Polymers

Matsuyama, A.; Tanaka, F. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 341.



ex.
polyethylene glycol (PEO)-in water
(Saeki, S. et al. *Polymer*, **1976**, *17*, 685.)

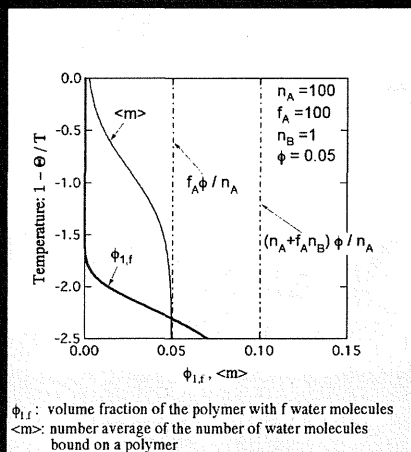
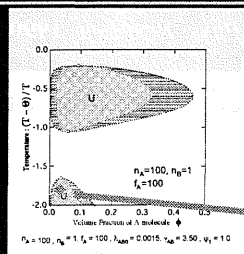


U: unstable

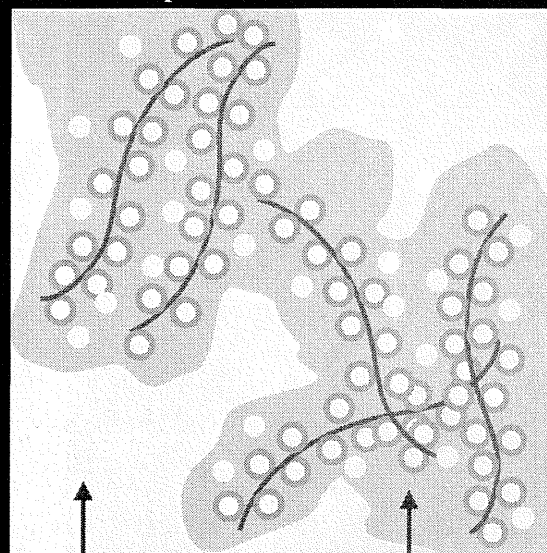
高分子の水和

多数の水素結合基を有する高分子の各水素結合基に溶媒（特に水）が水素結合して溶媒和（水和）する系を考える。右に示した図は、予測される相図である。“U”を付した不安定領域とそのまわりを取り囲むハッチングされた準安定領域とからなるマクロ相分離領域が高温領域と低温領域とに分離してあらわれている。この場合には三つの臨界相溶点が生じる。もっとも高温の臨界相溶点ともっとも低温の臨界相溶点での温度が高温臨界相溶温度 (UCST) であり、中間の臨界相溶点での温度が低温臨界相溶温度 (LCST) となっている。このように高温でマクロ相分離したものが、一度相溶状態にもどり、さらに低温で再びマクロ相分離するという相挙動が水和系の特徴である。このような相挙動を示すのは、高分子と溶媒との間の反発相互作用により高温でマクロ相分離が生じて、温度の低下により高分子と溶媒との間の水素結合が生じて高分子が溶媒で覆われると、高分子と溶媒との反発相互作用が弱くなるためである。さらに低温では、この弱い反発相互作用であっても自由エネルギーに相対的に大きく寄与することとなり、溶媒で覆われた高分子と溶媒とのあいだのマクロ相分離が引き起こされる。

Spatial Structure at Low Temperature



Two-phase Coexistence



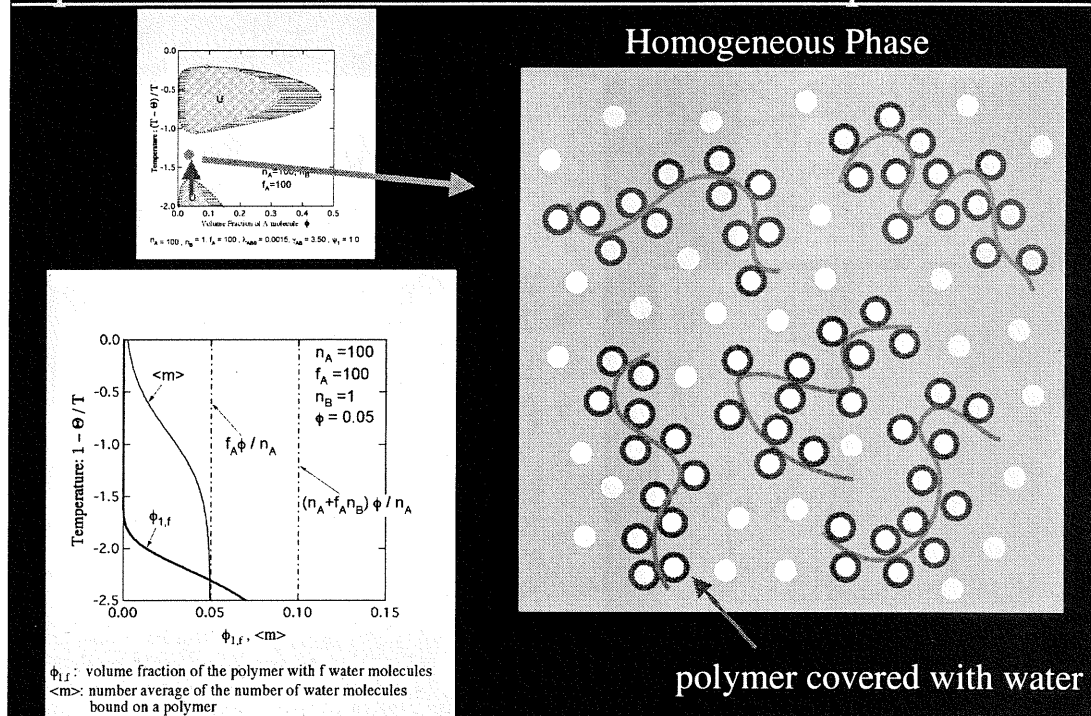
pure water

polymer covered with water

低温での空間構造

左下に示したクラスタ分布からわかるように、低温領域では高分子の水素結合基はほぼすべて溶媒分子と水素結合している。したがって、低温領域でおきるマクロ相分離は、右図のスケッチに示したように、ほぼ純粋な溶媒とあたかも一つの分子のように振る舞う水に覆われた高分子との間の反発相互作用によるマクロ相分離であると考えることができる。

Spatial Structure at Intermediate Temperature

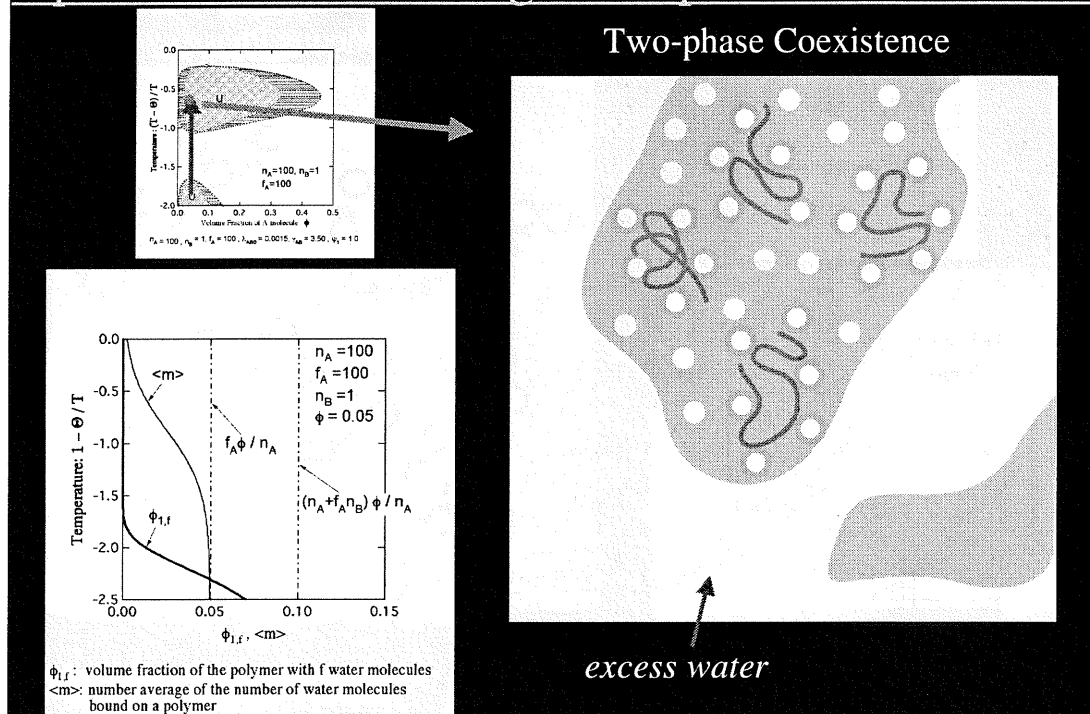


中間温度領域での空間構造

次に左上の相図中に示した矢印に沿って昇温する場合の溶液の状態を考察する。

中間温度領域では、完全に溶媒に覆われた高分子はほとんどみられないが、高分子に付着している溶媒分子の数の平均をあらわす $\langle m \rangle$ の値は高分子の水素結合基の多くが溶媒分子と水素結合していることを示している。したがって、水素結合の形成によるエンタルピーの低下の効果が、高分子が溶媒中に一様に分散することによる高分子と溶媒分子との間の反発相互作用に基づくエンタルピーの増大の効果を打ち消し、その結果一相状態が実現されていると考えることができる。

Spatial Structure at High Temperature



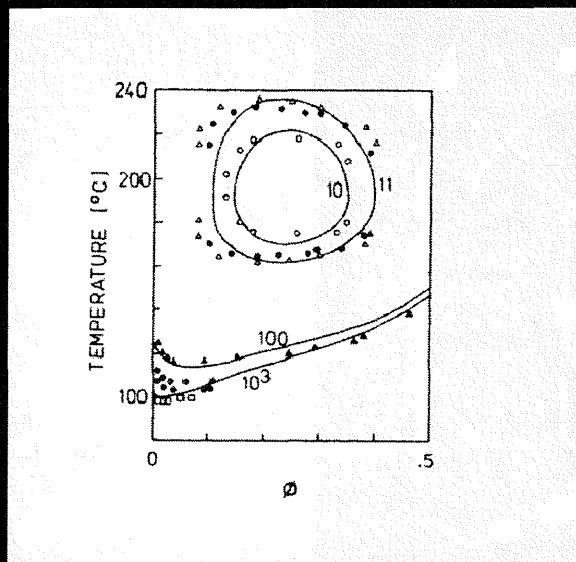
高温での空間構造

高温領域では脱水和が進むため、高分子と溶媒分子との水素結合の形成によるエンタルピー低下の効果が小さくなる。したがって、高分子と溶媒分子との間の反発相互作用によるエンタルピーの増大を避けるために、過剰な溶媒分子が集まってほぼ純粋な溶媒分子相を形成する。もう一方の溶媒分子と高分子とが混ざっている相では、少数の残っている高分子と溶媒分子との間の水素結合の効果により高分子と溶媒分子とが一樣に混ざることができる。その際、それぞれの高分子は、溶媒分子をまとわず露出した部分が分子内で集合した形態をとると考えられる。

さらに温度を上げると、高分子と溶媒分子との間の水素結合はほぼ完全になくなるが、自由エネルギーに対するエントロピーの寄与が相対的に大きくなるため、エントロピーが大きい状態、すなわち高分子と溶媒分子とが一樣に混ざった状態となることが要請される。この場合も高分子はなるべく水分子との接触面を小さくするような形態をとると考えられる。

Comparison with Experiment

Matsuyama, A.; Tanaka, F. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 341.



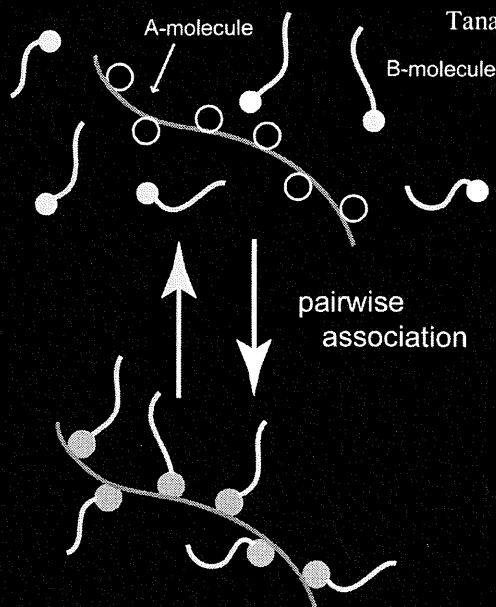
Marks: experimental data (polyethylene glycol (PEO) in water)
(Saeki, S. et al. *Polymer*, **1976**, *17*, 685.)

実験との比較例

ポリエチレンオキシド水溶液の閉じたループ型の二相分離領域。縦軸は温度，横軸は高分子の体積分率。実線は理論計算。数字は統計単位の数であらわした高分子の分子量。記号は対応する分子量の高分子に関する曇点の実験データ。分子量を大きくすると相分離ループは大きくなる。低温領域に予想される相分離ドームは，ポリエチレンオキシドの結晶化にさまたげられて観測されない。

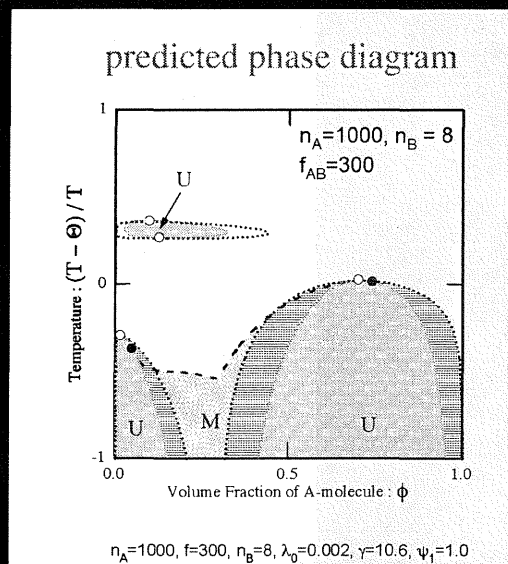
Example 3: Comblike Block Copolymers

Tanaka, F.; Ishida, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1836.



ex.

poly(4-vinylpyridine) + 3-pentadecylphenol
(Ruokolainen, J. et al. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3409.)



U: unstable
M: mesophase

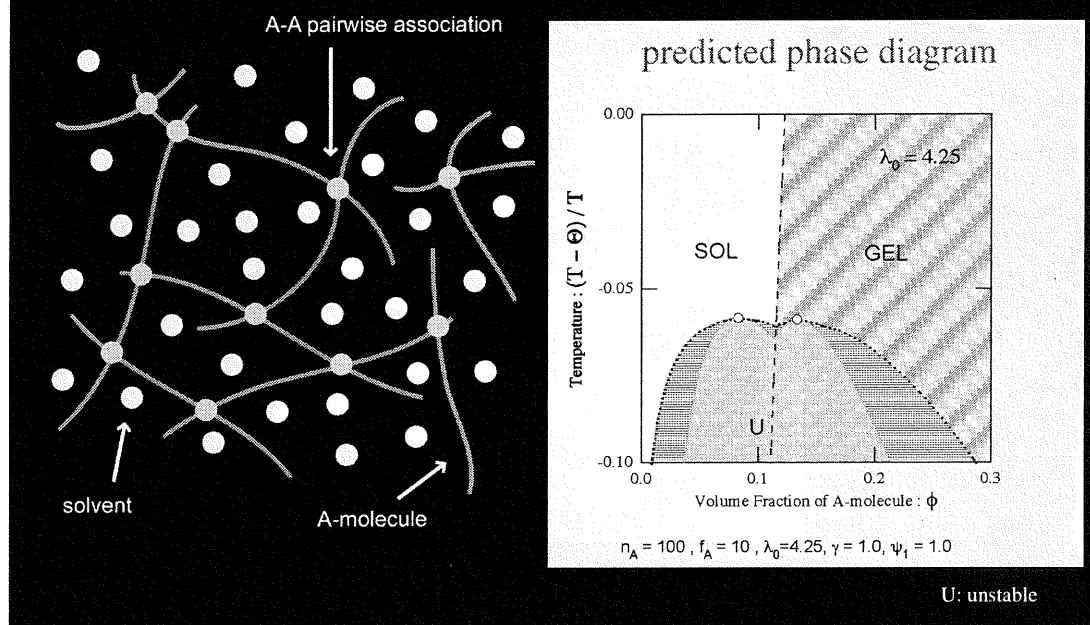
会合による櫛形共重合体の形成

多数の会合基をもった線状のA鎖分子と、片末端に会合基をもった線状のB鎖分子との混合系を考える。A鎖の各会合基にはB鎖の会合基が対結合するものとする。直感的には、水和系で溶媒が水ではなく、オリゴマーもしくはポリマーになったものと考えられる。したがって、適当な条件では高温領域と低温領域とに分離したマクロ相分離領域が出現することが期待される。また、二量体形成の場合と同様に、会合により形成されたクラスタ内でもA鎖分子とB鎖分子との間に斥力相互作用が働くため、B鎖分子のサイズがある程度大きくなればミクロ相分離によるメソスコピック構造の形成も期待される。

右に予測された相図を示す。この条件では、二量体形成のモデルについて得られた相図と、水和モデルについて得られた相図を重ねあわせたような相図となる。この場合にも、もっとも会合が生じやすい化学量論的組成 ($\phi = 0.294$) の近傍に低温まで一相領域が広がり、そこにミクロ相分離領域があらわれている。しかしながら、このミクロ相分離領域はループ型のマクロ相分離が生じる領域に比べると十分に低い温度領域に限られる。これは、ループ型のマクロ相分離が生じる温度領域ではA鎖分子とB鎖分子との会合があまり生じていないため、分子内でA鎖分子とB鎖分子との間に斥力相互作用が働くという状況にならないためである。

Example 4: One-Component Networks

Tanaka, F.; Matsuyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2759.
Ishida, M; Tanaka, F *Macromolecules* **1997**, 30, 3900.

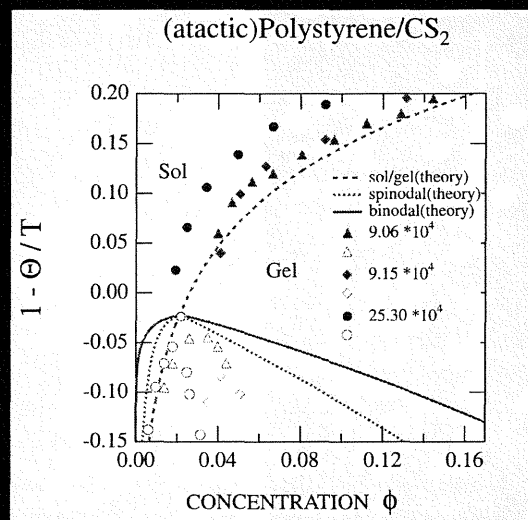


多官能性高分子のネットワーク形成

単一の多官能性高分子と溶媒からなる溶液を考える。官能数が3以上である場合には高分子同士が会合することによりネットワーク（以下では簡単に「ゲル」と呼ぶ）が形成される。したがって、このような溶液は高分子と溶媒との間の反発相互作用によるマクロ相分離とゾル／ゲル転移とが相互に関連した相挙動を示す、と考えられる。右図は、有限サイズのクラスタについてはクラスタ内にループが形成されず、ゲル（無限大のクラスタ）中ではループの形成も可能であると仮定して（フローリの取扱い）予測される相図である。“SOL”と示した領域では有限サイズのクラスタ及び溶媒のみが存在する。“GEL”と示した領域ではゲル中に有限サイズのクラスタと溶媒とが捕捉されている。ゾル／ゲル転移線はマクロ相分離領域にぶつかって消える。ゾル／ゲル転移線と共存曲線との交点（臨界端点）よりも低温側では、ゾル相とゲル相への二相分離が生じる。この相図では、ゾル領域とゲル領域との両方に臨界相溶点（白丸）があらわれている。すなわち、前述の交点よりも高温での二相分離には、溶液の組成に応じて、ゾル・ゾル相分離とゲル・ゲル相分離の二種類があることがわかる。ここでゲル・ゲル相分離した状態とは、体系全体に広がった一つのゲルが網目の疎な部分が集まった領域と網目の密な部分が集まった領域とをもつ状態であると考えられる。

Comparison with Experiment

Tanaka, F.; Matsuyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2759.
 Tanaka, F. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **1996**, *63*, 23.



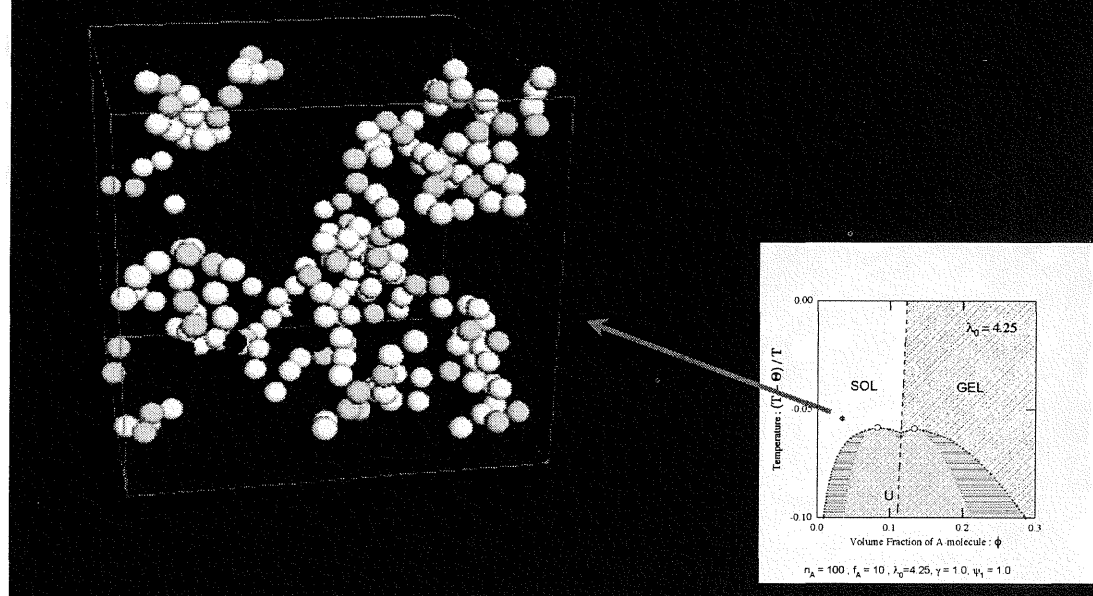
Marks: experimental data (atactic polystyrene/carbon disulfide)
 (Tan, H.M. et al. *Macromolecules*, **1983**, *16*, 28.)

実験との比較例

ポリスチレンの可逆ゾル・ゲル転移と相分離とが競合する相図。縦軸はテータ温度 ($\Theta = -70^\circ\text{C}$) を基準にとった温度。横軸は高分子の体積分率。3種の分子量でゲル化点（黒塗りの記号）と曇り点（中空の記号）を測定。3種の線は理論計算。実線はバイノダル線、点線はスピノダル線、破線はゾル・ゲル転移線。理論計算は分子量 9.06×10^4 のデータにフィットさせた。

Microscopic Spatial Structure (MC Simulation)

Okada, Y.; Koga, T.; Tanaka, F. *Polymer Preprints, Japan*. 2001, 50, 2426.



MCによる構造解析

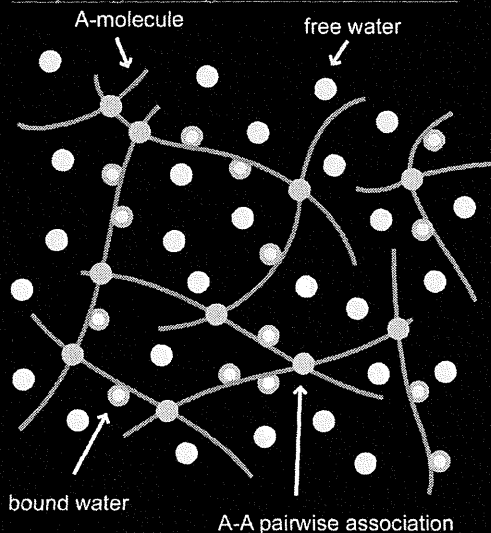
相図上の任意の点をクリックすることにより対応するパラメータでのモンテカルロシミュレーションが実行されるようなシステムにすることが最終的な目標である。ここでは対結合を仮定しているので、シミュレーションでは結合の飽和度を2に制限している。実際の水素結合では結合の方向性も考慮する必要がある。

(スナップショットは岡田幸典君提供)

Example 5: Hydrated Gels

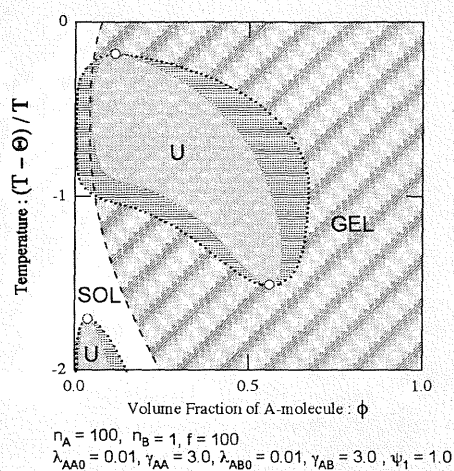
Tanaka, F.; Ishida, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91, 2663.

competing A-W against A-A association



ex.
6-O-methylcellulose
(Kondo, T et al. *Macromolecules* 1994, 27, 210.)

predicted phase diagram

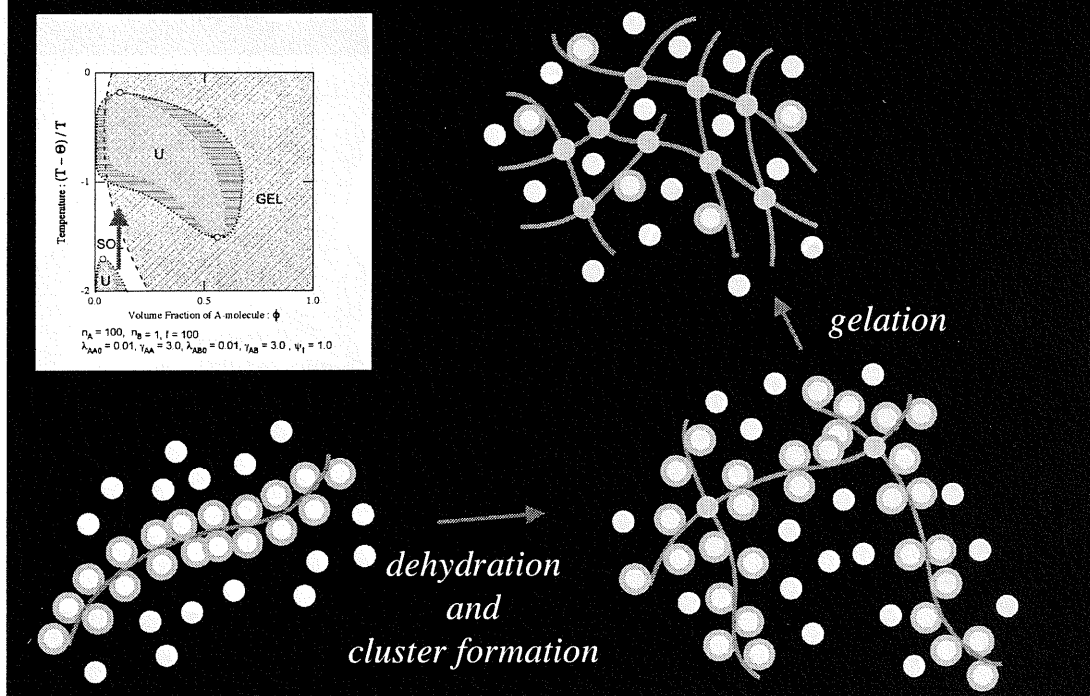


U: unstable

水和性高分子のゲル化

多官能性高分子の水溶液を考える。高分子のもつ官能基は別の高分子の官能基とも水分子とも会合できるものとする。すなわち、高分子の水和と高分子同士の会合とが互いに排除しあう。このような水溶液では水和系に特徴的なループ型もしくは砂時計型のマクロ相分離領域があらわれることが期待される。また、低温で水和が優勢となることにより高分子同士の会合が妨げられ、ゾル／ゲル転移線が高分子の低体積分率領域から高体積分率領域へ押しもどされることが期待される。右の図に予測される相図を示す。ここでも、有限サイズのクラスタ中にはループ構造は形成されないが、ゲル中ではループ構造が形成され得る、と仮定した近似を用いている。期待されるように高温領域にループ型のマクロ相分離領域があらわれている。この系では高温で高分子同士の会合によりクラスタが形成されるため、高分子同士の会合がない場合に比べてこの相分離領域は大きくなると考えられる。この相分離領域の上限側に、高温高体積分率側から低温低体積分率側へ向かうゾル／ゲル転移線がぶつかって消滅している。ループ型相分離領域の下限側では、高温低体積分率側から低温高体積分率側へ延びるゾル／ゲル転移線があらわれる。ループ型の相分離領域のUCSTもLCSTもゲル領域にあることから、共存曲線とゾル／ゲル転移線との二つの交点の間ではゾル・ゲル相分離が生じ、高温側交点とUCSTとの間および低温側交点とLCSTとの間の温度領域ではともにゲル・ゲル相分離が生じると考えられる。

Dehydration and Gelation on Heating



脱水和と高温ゲル

左図の矢印に沿って昇温した時の分子の形態の模式図である。

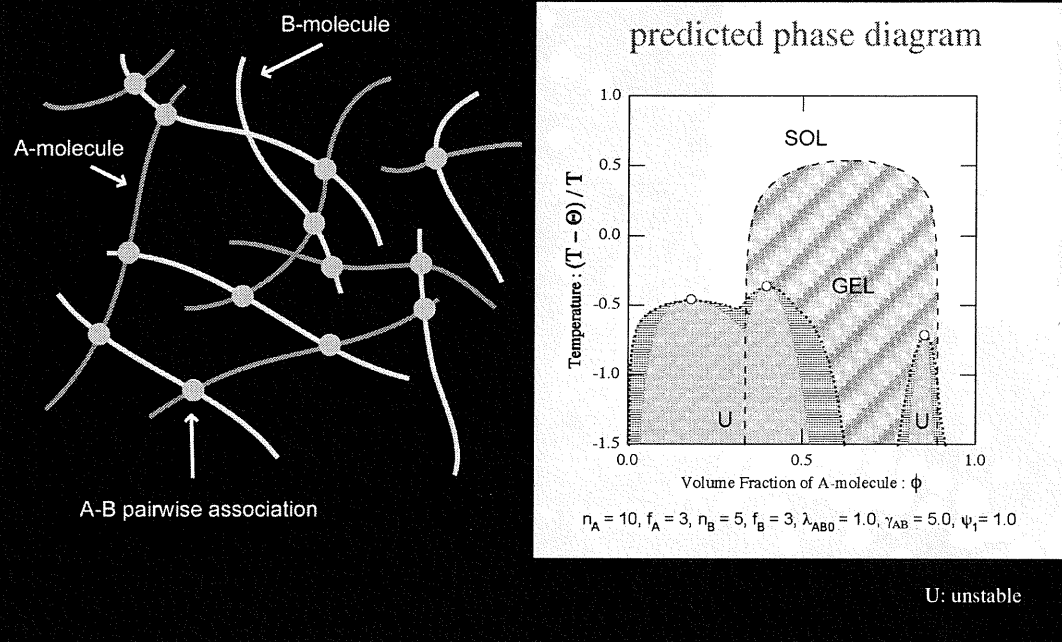
低温では高分子は水和により完全に水に覆われている。したがって、低体積分率では高分子間の会合は生じない。

温度を上げると脱水和がおこり、水分子が脱離して活性化した会合基によって高分子間の会合が生じ、高分子クラスタが形成される。さらに温度を上げると脱水和が進み、高分子クラスタが成長してゲルがあらわれる。

ループ形成は濃度差をつくりだす原因となるので、相溶性を減少させる効果をもつ。

Example 6: Alternately Cross-Linked Networks

Tanaka, F.; Ishida, M. *Macromolecules*, 1999, 32, 1271.



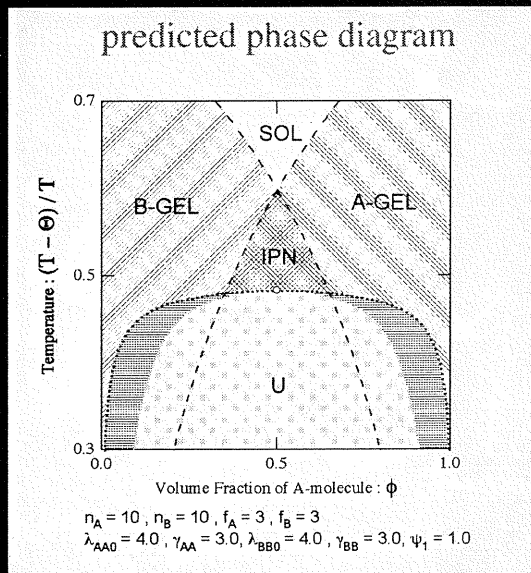
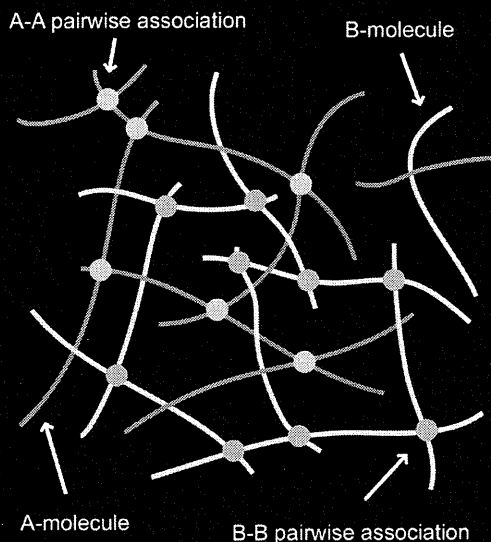
交互結合型ゲルの形成

それぞれ多数の会合基を有する二種類の高分子A, Bの混合系を考える。ここでは、A分子の会合基とB分子の会合基との間での対結合での会合だけが起ると仮定する。この場合には、A分子とB分子が交互に結合してゲルを形成するので、もっともゲルを形成しやすいのは化学量論的組成(右に示した相図の例では $\phi = 2/3$)の場合である。化学量論的組成から大きくずれた組成では、どちらか一方の分子が不足してゲルが形成できなくなるため、相図上にあらわれるゲル領域は、化学量論的組成にピークをもつようなドーム型となる。この例でも、ゲル領域内に臨界相溶点(白丸)があることから、ゾル・ゲル相分離とゲル・ゲル相分離の二種類の二相分離が起こり得ることが示唆される。また、ゲル領域内ではゾル領域に比べて相分離しやすいことがわかる。これはゲル構造内にループが形成されることにより体系中の密度分布に偏りがでやすいためであると考えられる。

Example 7: Interpenetrating Polymer Networks

Tanaka, F. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 3188.

Tanaka, F.; Ishida, M. *Macromolecules*, **1999**, 32, 1271.



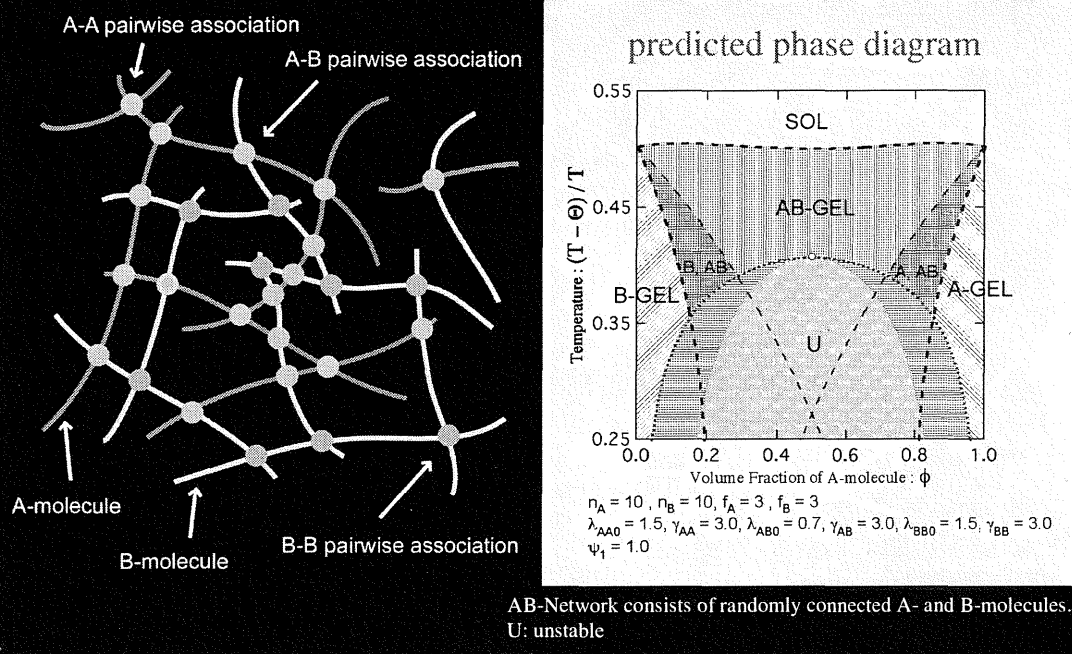
IPN: A-gel and B-gel interpenetrate. U: unstable

相互貫入型ゲルの形成

多数の官能基をもった二種類の高分子からなる混合系を考える。会合は同種分子間でのみ生じると仮定する。右図に示す相図からわかるように、このような系では、偏った組成の場合には、どちらか一種類の分子のゲルだけしかできない。しかし、化学量論的組成（この例では $\phi=0.5$ ）の周辺ではどちらの種類の分子もゲルを形成することができるため、IPNと表示した領域では独立した二種類の相互に貫入した網目構造をもつゲル (Interpenetrated Polymer Network) が形成されることになる。右に示した相図の例では、A分子のゲルだけが存在する相とB分子のゲルだけが存在する相とへの二相分離、もしくは二つの異なるIPN相への二相分離が生じることが示されている。異種分子間での会合が生じないため、化学量論的組成のところで相溶性がますます悪くなる、逆にもっとも相分離しやすくなる。

Example 8: Randomly Mixed Networks

Tanaka, F.; Ishida, M *Macromolecules*, 1999, 32, 1271.



二種類の高分子が統計的に結合したゲルの形成

多数の官能基を有する二種類の高分子A, Bの混合系を考える. ここでは, 同種分子間でも異種分子間でも対結合の会合が起こると考える. 3種類の会合定数の相対的な大きさにより, 様々な構造の混合ゲルが形成される. 右に示した相図はA・A結合とB・B結合の強度がひとしく, A・B結合が弱い場合の例である. A-GELと記載された領域ではA分子だけからなるゲルが生じ, B-GELと記載された領域ではB分子だけからなるゲルが生じ, AB-GELと記載された領域では, A分子とB分子が不規則に結合したゲルが生じる. A-GEL (あるいはB-GEL) 領域とAB-GEL領域との間の領域ではA (またはB) 分子だけからなるゲルとA分子とB分子の混ざったゲルの両方が生じる. その際, これら二つのゲルは一様相内で形成される. このような系ではどちらの分子もゲル形成に寄与するから, ある温度以下ではすべての組成についてゲルが形成されることになる. この例では異種分子間の会合の確率が同種分子間での会合の確率よりも小さく設定されているために, 化学量論的組成の近傍でゲルが生じる温度が若干低くなっている. また, 同じ理由で, 化学量論的組成がもっとも不安定な組成となっている. 異種分子間の会合がより生じやすい場合には, 化学量論的組成の場合にもっとも高温でゲルが生じると予想される.

§ 5. 参考資料

＜参考資料 1＞

理論原理の詳説

目次

第1章	高分子の分子会合とゾル・ゲル転移	3
1.1	化学結合と物理結合	3
1.2	会合高分子の溶液	5
1.2.1	分布関数とゾル・ゲル転移	7
1.2.2	平均量の計算	9
1.2.3	溶液の物性	10
1.3	ゲル化しない会合系	12
1.3.1	2量体形成	12
1.3.2	水和現象, 側鎖会合	16
1.3.3	環形成	21
1.3.4	ミセル形成	24
第2章	熱可逆性ゲル	30
2.1	熱可逆性ゲルの溶液理論	30
2.1.1	プリゲル領域	33
2.1.2	ゾル・ゲル転移	34
2.1.3	ポストゲル領域	34
2.2	可逆ゲルの相図	38
2.3	多重架橋可逆ゲル	40
2.3.1	多重架橋	40
2.3.2	会合クラスターのタイプ	41
2.3.3	クラスターの分布	43
2.3.4	平均分子量とゲル化点の条件	46
2.3.5	化学ポテンシャルと浸透圧	47
2.3.6	固定多重度モデル	49
2.3.7	ゾル・ゲル転移線と相図の導出	50
2.3.8	ポストゲル領域	51
2.3.9	架橋構造の解析	52
2.4	ネットワークの大域的構造	53
2.4.1	ネットワークの連結性に関する基本パラメータ	53
2.4.2	多重架橋ゲルのネットワーク構造	56
第3章	熱可逆ゲルのレオロジー	63
3.1	運動を支配する3つのタイムスケール	63
3.2	組み替えネットワーク	64
3.3	活動鎖数の時間変化	68

3.4	応力－変形曲線	69
3.5	非線形定常粘性率	71
3.5.1	せん断粘性率	71
3.5.2	伸長粘性率	72
3.6	線形応答と複素弾性率	72
3.7	非定常流動	75
3.7.1	非線型応力緩和	75

第1章 高分子の分子会合とゾル・ゲル転移

高分子を構成する原子団のあいだに熱運動で切断される程度の弱い非共有性の結合（会合）が生じるときには、集合体としての高分子の相に驚くほどのバラエティがでてくる。会合による相転移は、温度や濃度の調節で可逆的に移り変われるので可逆相転移と呼ばれる。高分子の可逆な相にはどのようなものが可能だろうか。また、相形成の過程のダイナミクスはどのような法則に支配されているのだろうか。本章では、マクロ相分離、ミクロ相分離、溶媒和、ミセル形成、ゲル化現象などを統計熱力学の立場から統一的にみなおし、それらのあいだの競合や干渉によって生じる新しい相の存在の可能性をさぐる。

1.1 化学結合と物理結合

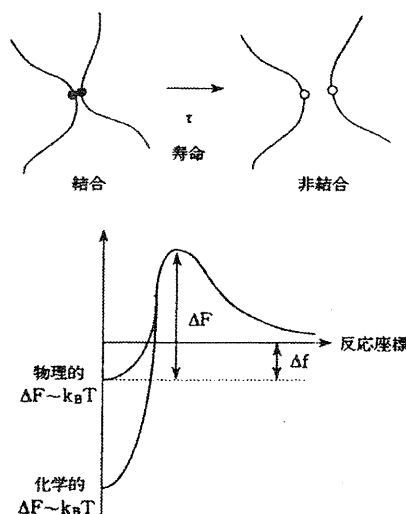


図 1.1: 化学結合と物理結合。結合の寿命 τ は自由エネルギーの障壁 ΔF できまる。一方、結合・非結合の平衡状態における割合は自由エネルギーの差 Δf できまる。

引力で互いに結合するような反応基をもつ高分子の溶液を考える（図 1.1）。結合状態と非結合状態のあいだの自由エネルギーの差を Δf ，両者を分ける自由エネルギーの障壁の高さを ΔF とする。結合 \rightarrow 非結合の転換の時間スケールは

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F/k_B T) \quad (1.1)$$

で与えられる。 τ_0 は溶液中での分子運動のミクロな時間スケールで 10ns くらいである。障壁が熱エネルギーに比べて十分高い、すなわち $\Delta F \gg k_B T$ のときは、いったん結合ができると観測時間中には消滅しない。このような強い結合を化学結合と呼ぶ。共有結合はこの範疇に属する。これに

対して $\Delta F \sim k_B T$ のときには、熱運動により結合 \leftrightarrow 非結合の状態間の遷移がおり、熱平衡状態が実現される。このような弱い結合は物理結合と呼ばれる。いわゆる2次原子価（非共有結合）によるものは物理結合である。以下では物理結合を形成する基を会合基と呼ぶことにしよう。水素結合、イオン性結合、結晶性セグメントによる微結晶生成、疎水性相互作用などは物理結合の範疇に属する。物理結合で形成される相や空間構造は、温度や濃度などの熱力学的変数を変化させることにより可逆的に形成され、熱平衡に達することができる。熱平衡状態では、ひとつの反応基が結合状態に見出される確率 p は、条件

$$p/(1-p)^2 = \exp(\Delta f/k_B T) \quad (1.2)$$

で与えられる。このような物理結合の場合も、結合の寿命 τ_x よりも短い時間のあいだの観測では、たまたまできてしまった体系全体としての連結状態（トポロジ的構造）が凍結したようにみえるのが普通である。したがって一般に高振動数の測定では両者の区別がつかない。

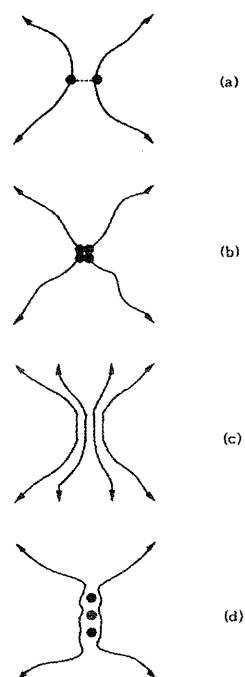


図 1.2: 高分子のセグメント間に生じるいろいろな物理結合 (a) 水素結合 (b) 疎水性凝集, イオン凝集など (c) 微結晶形成 (d) 錯体形成

物理結合による架橋の例を図 1.2 に示す。水素結合のような単純な対形成（図 1.2(a)）の他に、結合領域にいろいろな複雑な構造が形成される場合がある。疎水基の凝集や電気双極子の凝集では、多数の会合基が集まったクラスターやミセルが形成される（図 1.2(b)）。微結晶形成による会合の場合には結晶に方向性があるので、結合点というより一次元的な構造を持つ架橋領域（*junction zone*）の概念が必要である（図 1.2(c)）。また、ある種の天然高分子でみられるように、高分子が溶媒分子やイオンを取り込んで錯体が形成されるような結合（図 1.2(d)）では、対象選択的な結合構造ができ、生体の機能と結びついている。

1.2 会合高分子の溶液

会合性の高分子溶液の熱力学的性質を調べるために、2成分混合系に対する格子理論から出発しよう。体積 V の体系をモノマーのサイズ a の仮想的な細胞に分割し、細胞の総数を $\Omega \equiv V/a^3$ とする。A 分子、B 分子の重合度をそれぞれ n_A, n_B とする。簡単のために分子を構成するモノマーのサイズは A 分子でも B 分子でも同程度のものと仮定し、これを a とした。また、いずれかが溶媒分子である場合も含めて考えている。会合によって分子複合体が形成されるが、一般に l 個の A 分子と m 個の B 分子からなる複合体を (l, m) -クラスターと呼ぶことにして、これが平衡状態で $N_{l,m}$ 個存在するものとする。 $(1, 0)$, $(0, 1)$ は孤立した未反応の A および B 分子のことである。以下では非圧縮性を仮定するので、全格子セルの数は

$$\Omega = \sum_{l,m} (n_A l + n_B m) N_{l,m} \quad (1.3)$$

である。クラスターの数濃度、および体積分率はそれぞれ

$$\nu_{l,m} = N_{l,m}/\Omega, \quad \phi_{l,m} = (n_A l + n_B m) N_{l,m}/\Omega \quad (1.4)$$

で与えられる。ゲルのようにマクロなネットワークが存在する場合には、それに関与する高分子数が巨視的な数になるので、それぞれについて N_A^G, N_B^G としておかなければならない。これらについては、 $\phi_A^G \equiv n_A N_A^G/\Omega$, $\phi_B^G \equiv n_B N_B^G/\Omega$ が対応する体積分率になる。また、 $\nu_A^G \equiv N_A^G/\Omega$, $\nu_B^G \equiv N_B^G/\Omega$ はそれらの数濃度である。これに対してゾル部分に含まれる分子の体積分率は、それぞれ

$$\phi_A^S \equiv n_A \sum l \nu_{l,m}, \quad \phi_B^S \equiv n_B \sum m \nu_{l,m} \quad (1.5)$$

である。これらの和の中には無限の大きさのネットワーク（ゲル部分）からの寄与は含まれていない。混合体をつくるときに実験的に決める体積分率は、 $\phi_A = \phi_A^S + \phi_A^G$, $\phi_B = \phi_B^S + \phi_B^G$ であるが、もちろん $\phi_A + \phi_B = 1$ の関係があるので、以下では ϕ_A の方を独立変数にとり ϕ と記すことにする。

さて、体系の自由エネルギーを得るために、未結合の A, B 高分子が別々に準備された基準状態 (standard reference state) から現実の体系の状態に変化させるのに必要な自由エネルギーの変化量 ΔF を求めることにする (図 1.3)。まず、分子を結合させて、現実のクラスターの数分布と同じ分布をもつような仮想的な状態までもってくるのに必要な自由エネルギー（以下では反応の自由エネルギーと呼ぶことにする）は

$$\beta \Delta F_{\text{rea}}/\Omega = \sum_{l,m} (\Delta_{l,m} \nu_{l,m} + \delta_A \nu_A^G + \delta_B \nu_B^G) \quad (1.6)$$

で与えられる。ここに、 $\beta \equiv 1/k_B T$ は温度の逆数、

$$\Delta_{l,m} \equiv \beta(\mu_{l,m}^\circ - l\mu_{1,0}^\circ - m\mu_{0,1}^\circ) \quad (1.7)$$

は l 個の A 分子と m 個の B 分子を反応させて 1 個の (l, m) -クラスターを作るときに必要な自由エネルギー（白丸肩付きの μ は、分子やクラスターの内部自由エネルギーを表している）、 δ_A, δ_B はひとつの分子が孤立状態からゲル（巨視的会合体）のネットワークに参加するときの自由エネルギーの変化量である。濃度とともにネットワークの結合状態が変化するので一般にこれらは ϕ の関数と考えられる。

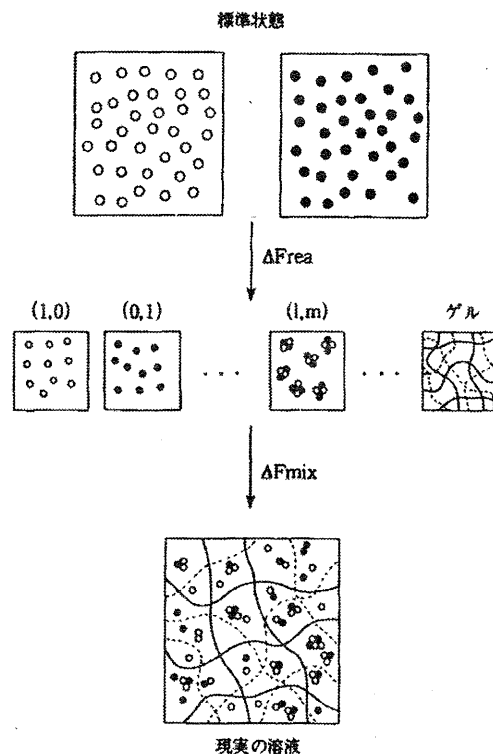


図 1.3: 自由エネルギーの構成. 基準状態 (2つの成分が別々に仮想的な結晶状態にあるとしたもの) の値から測って, 反応の自由エネルギーと混合の自由エネルギーの2つの項の和で与えられる.

次に, この仮想状態にあるクラスターを混合して現実の体系の状態にするのに要する自由エネルギー (これは混合自由エネルギーと呼ばれる) は, 多分散高分子溶液の格子理論の自由エネルギーを用いると

$$\beta \Delta F_{\text{mix}} / \Omega = \sum_{l,m} \nu_{l,m} \ln \phi_{l,m} + \chi \phi (1 - \phi) \quad (1.8)$$

と表すことができる. ここに, χ は A と B との相互作用を表すフローリの χ -パラメータである. 体系の全自由エネルギーはこれらの2つの和で与えられる:

$$\Delta F = \Delta F_{\text{rea}} + \Delta F_{\text{mix}} \quad (1.9)$$

このように会合系では, 結合しようとする傾向を示す反応の項と, 相分離しようとする傾向を示す混合の項との, 2つの相反する性質を持つ自由エネルギーが存在する. この両者の競合により, 個別では現れないような興味深い現象が出現するのである.

この自由エネルギーから通常の熱力学的な関係により化学ポテンシャルを導出する.

まず, (l, m) クラスターについては, $\Delta \mu_{lm} \equiv (\partial \Delta F / \partial N_{lm})_{T, N_{l', m'}, \dots}$ により

$$\begin{aligned} \beta \Delta \mu_{lm} = & 1 + \Delta_{lm} + \ln \phi_{lm} - (n_A l + n_B m) \nu^S \\ & + \chi \{ n_A l (1 - \phi) + n_B m \phi - (n_A l + n_B m) \phi (1 - \phi) \} \\ & + [n_A l (1 - \phi) - n_B m \phi] [\delta'_A(\phi) \nu_A^G + \delta'_B(\phi) \nu_B^G] \end{aligned} \quad (1.10)$$

となる。ここで

$$\nu^S \equiv \sum_{l,m} \nu_{lm} \quad (1.11)$$

は体系中にある有限サイズのクラスターの総数である。これは体系中の並進運動の自由度を有する分子やクラスターの総数でもある。和の中には体系全体に広がった巨視的な会合体は含まれない。また、 $\delta'_A(\phi)$ などは $\delta_A(\phi)$ の微分を表している。この式において特に $l=1, m=0$ あるいは $l=0, m=1$ と置くことにより、溶液中で会合せずに孤立状態で残留しているA鎖およびB鎖の化学ポテンシャルが、モノマー当たりになおしてそれぞれ

$$\frac{\beta \Delta \mu_{10}}{n_A} = \frac{1 + \ln \phi_{10}}{n_A} - \nu^S + \chi(1-\phi)^2 + [\delta'_A(\phi)\nu_A^G + \delta'_B(\phi)\nu_B^G](1-\phi) \quad (1.12a)$$

$$\frac{\beta \Delta \mu_{01}}{n_B} = \frac{1 + \ln \phi_{01}}{n_B} - \nu^S + \chi\phi^2 - [\delta'_A(\phi)\nu_A^G + \delta'_B(\phi)\nu_B^G]\phi \quad (1.12b)$$

のような形に求まる。

一方、ゲルのネットワーク中のA鎖とB鎖については $\Delta \mu_A^G = (\partial \Delta F / \partial N_A^G)_{T, \dots}$ などの関係から、化学ポテンシャルは

$$\frac{\beta \Delta \mu_A^G}{n_A} = \frac{\delta_A}{n_A} - \nu^S + \chi(1-\phi)^2 + (1-\phi)[\delta'_A(\phi)\nu_A^G + \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \quad (1.13a)$$

$$\frac{\beta \Delta \mu_B^G}{n_B} = \frac{\delta_B}{n_B} - \nu^S + \chi\phi^2 - \phi[\delta'_A(\phi)\nu_A^G + \delta'_B(\phi)\nu_B^G] \quad (1.13b)$$

となることがわかる。

1.2.1 分布関数とゾル・ゲル転移

まず、ゲル化しない体系 (*nongelling system*) や、ゲル化する前の状態すなわちプリゲル領域 (*pregel regime*) を考える。 $\phi^G = 0$ である。自由エネルギーが求まっているので、各クラスターに対する化学ポテンシャル $\Delta \mu_{l,m}$ を用いて、会合が熱平衡にあるという条件 (多重平衡条件)

$$\Delta \mu_{l,m} = l\Delta \mu_{1,0} + m\Delta \mu_{0,1} \quad (1.14)$$

を課すと、各クラスターの体積分率が

$$\phi_{l,m} = K_{l,m} x^l y^m \quad (1.15)$$

のように求まる。ここで

$$K_{l,m} \equiv \exp(l + m - 1 - \Delta_{l,m}) \quad (1.16)$$

は平衡定数 (*equilibrium constant*) で、温度だけの関数である。また、簡単のためにそれぞれの分子種の孤立分子の体積分率を $\phi_{1,0} \equiv x$ および $\phi_{0,1} \equiv y$ と書いた。単位胞当りのクラスターの総数密度は

$$\nu^S(x, y) = \sum_{l,m} \frac{K_{l,m}}{n_A l + n_B m} x^l y^m, \quad (1.17)$$

総体積分率は

$$\phi^S(x, y) = \sum_{l,m} K_{l,m} x^l y^m \quad (1.18)$$

で与えられる。肩に S の文字をつけたのはゾル部分を示すためである。

次に、溶液の性質を温度と組成の関数として求めるためには、 x, y を全体の組成 ϕ で表さなければならない。これは2つの関係式

$$n_A x \frac{\partial \nu^S}{\partial x} = \phi \quad (1.19a)$$

$$n_B y \frac{\partial \nu^S}{\partial y} = 1 - \phi \quad (1.19b)$$

を x と y について解けばよい。

次にゾル・ゲル転移について考察しよう。有限サイズのクラスターの占める総体積分率は2重級数(1.18)で与えられる。この級数の係数はすべて正なので単調増加の級数である。したがって、一般に (x, y) 平面上の単位正方形の内側で、この級数の収束領域を示す境界線が存在するはずである。収束領域の内側と境界線上での ϕ^S の値が1より小さければ、物質の過剰部分 $1 - \phi^S$ は級数和に入りきらないで巨視的なネットワークを構成している部分であるということになる。それで、この境界線を系の全組成 ϕ をパラメータとして表示したものを $(x^*(\phi), y^*(\phi))$ と書くことにすると、条件

$$\phi^S(x^*, y^*) = 1 \quad (1.20)$$

によってゾル・ゲル転移線を決めることができる(図1.4)。

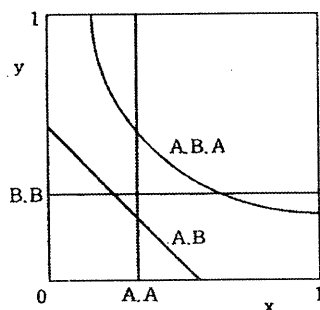


図 1.4: 級数の収束領域を示す境界線。A.A などの記号は結合がどのように生じるかに対応している。例えば A.B は A 基と B 基の間にのみ結合が生じるような系のゲル化曲線に対応する。

ゲル化後の領域すなわちポストゲル領域 (*postgel regime*) では、さらに孤立分子とネットワーク中の分子との間の会合平衡の条件

$$\Delta\mu_{10} = \Delta\mu_A^G, \quad \text{および} \quad \Delta\mu_{01} = \Delta\mu_B^G \quad (1.21)$$

が加わる。具体的な表式を代入すると、

$$\begin{aligned} \ln x &= \delta_A(\phi) - 1 \\ \ln y &= \delta_B(\phi) - 1 \end{aligned} \quad (1.22)$$

となる。つまり x, y は結合自由エネルギー δ_A, δ_B と結びついているのである。ゲル点直上ではこれらの関係は $\ln x^* = \delta_A(\phi^*) - 1$ 、および $\ln y^* = \delta_B(\phi^*) - 1$ となるので、式(1.20)から求めた

ゾル・ゲル転移の濃度 ϕ^* と、この式から定まる ϕ^* とは一致しなければならない。平衡条件により A 鎖の化学ポテンシャルはどのようなクラスターに属していても鎖 1 本あたり $\Delta\mu_{10}$ で与えられることがわかったので、以下ではこれを $\Delta\mu_A$ と書くことにしよう。同様に $\Delta\mu_{01}$ は $\Delta\mu_B$ と書くことができる。

〔問題〕 ギブス・デューエムの関係式

$$\Delta G/\Omega = \sum_{lm} \Delta\mu_{lm} \nu_{lm} + \Delta\mu_A^G \nu_A^G + \Delta\mu_B^G \nu_B^G \quad (1.23)$$

を用いて、ギブスの自由エネルギー ΔG を求めよ。多重平衡条件より、これはまた

$$\Delta G/\Omega = \Delta\mu_A \frac{\phi}{n_A} + \Delta\mu_B \frac{1-\phi}{n_B} \quad (1.24)$$

に等しいはずである。さらに、非圧縮性を仮定しているのでギブス自由エネルギーは、出発点で用いたヘルムホルツ自由エネルギー ΔF にも等しいはずである。以上を示せ。

解) 化学ポテンシャルを代入して計算すれば

$$\beta\Delta G/\Omega = \frac{1+\ln x}{n_A} \phi + \frac{1+\ln y}{n_B} (1-\phi) - \nu^S + \chi\phi(1-\phi) + \frac{\delta_A}{n_A} \phi_A^G + \frac{\delta_B}{n_B} \phi_B^G \quad (1.25)$$

となる。明らかにこれは $\beta\Delta F/\Omega$ に等しい。

多重平衡条件によって得られる自由エネルギーをみかけ上フローリ・ハギンスの形に合致するように

$$\beta\Delta F/\Omega = \frac{\phi}{n_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{n_B} \ln(1-\phi) + (\chi + \Delta\chi)\phi(1-\phi) + \delta_A \nu_A^G + \delta_B \nu_B^G \quad (1.26)$$

のような形に変形したとすると、会合相互作用の結果 χ パラメータに付加項

$$\Delta\chi \equiv \frac{1}{\phi(1-\phi)} \left\{ \frac{\phi}{n_A} \ln \frac{x}{\phi} + \frac{1-\phi}{n_B} \ln \frac{y}{1-\phi} + \frac{\phi}{n_A} + \frac{1-\phi}{n_B} - \nu^S \right\} \quad (1.27)$$

が加わったと解釈することができる。 $\Delta\chi$ は温度 T の他に濃度 ϕ にも依存しているので、単純なシュルツ・フローリの形

$$\chi = 1/2 - \psi(1 - \Theta/T) \quad (1.28)$$

を仮定したときの相図とは全く異なる相図が導出される可能性がある。このような結果は、体系中にファン・デル・ヴァールス力の他に「会合相互作用のような強い相互作用がある場合には χ パラメータは組成 ϕ に依存する」というような言い方で表現できる。付加項 $\Delta\chi$ は会合相互作用による χ パラメータへのくり込み部分と考えることができるのである。

1.2.2 平均量の計算

(l, m) クラスターの数密度 ν_{lm} や体積分率 ϕ_{lm} が導出されたので、これらを用いてクラスターの平均サイズを求めることにする。まず

$$\begin{aligned} \nu^S(x, y) &\equiv \sum_{l, m} \nu_{lm} \\ \phi^S(x, y) &\equiv \sum_{l, m} \phi_{lm} \end{aligned} \quad (1.29)$$

である。ある量のクラスター数平均を記号

$$\langle \dots \rangle \equiv \frac{\sum (\dots) \nu_{lm}}{\sum \nu_{lm}} \quad (1.30)$$

で定義することにする。クラスター中の A 鎖, B 鎖それぞれの数平均値は

$$\langle l \rangle = \frac{\partial \ln \nu^S(x, y)}{\partial \ln x}, \quad \langle m \rangle = \frac{\partial \ln \nu^S(x, y)}{\partial \ln y} \quad (1.31)$$

で与えられる。

また、ある量の重量平均を記号

$$\langle \dots \rangle_w \equiv \frac{\sum (\dots) \phi_{lm}}{\sum \phi_{lm}} \quad (1.32)$$

で定義することになると、クラスター中の A 鎖, B 鎖の重量平均は

$$\langle l \rangle_w = \frac{\partial \ln \phi^S(x, y)}{\partial \ln x}, \quad \langle m \rangle_w = \frac{\partial \ln \phi^S(x, y)}{\partial \ln y} \quad (1.33)$$

で与えられる。重量平均のクラスター分子量は

$$\begin{aligned} \overline{M}_w &\equiv \frac{\sum (n_A l + n_B m) \phi_{lm}}{\sum \phi_{lm}} = n_A \langle l \rangle_w + n_B \langle m \rangle_w \\ &= \left(n_A \frac{\partial}{\partial \ln x} + n_B \frac{\partial}{\partial \ln y} \right) \ln \phi^S(x, y) \end{aligned} \quad (1.34)$$

となる。ゲル点は重量平均分子量が無限大になる点と考えてもよいので、ゲル点を見出すためには 2 重級数 (1.18) の発散する条件を探せばよいことがこの結果からもわかる。

1.2.3 溶液の物性

溶液の性質を温度 T と組成 ϕ を独立変数として調べるには、各成分に対する化学ポテンシャルを用いればよい。温度は平衡定数 K_{lm} と χ パラメータを通じて入ってくる。

二相平衡 一定の与えられた温度 T で混合体が組成の異なる 2 つの巨視的な相に分離して平衡状態になる時には二相平衡の条件

$$\Delta \mu_A(\phi', T) = \Delta \mu_A(\phi'', T) \quad (1.35a)$$

$$\Delta \mu_B(\phi', T) = \Delta \mu_B(\phi'', T) \quad (1.35b)$$

を A 成分の多い相の濃度 ϕ'' と A 成分の少ない相の濃度 ϕ' に対する連立方程式とみなして ϕ', ϕ'' について解けばよい。各温度に対してこのような解をプロットしてできる曲線は温度 - 濃度平面で二相平衡を表す曲線 (バイノダル線) を与える。会合溶液系で注意すべき点は ϕ' (あるいは ϕ'' , または双方) がゲル化後の領域になる場合である。このような場合にはポストゲル領域での化学ポテンシャルの表式を用いなければならない。

不安定領域 混合体が一相として安定に存在するための限界条件は $\partial \Delta \mu_A / \partial \phi = 0$ あるいはこれと同値な $\partial \Delta \mu_B / \partial \phi = 0$ であるが、さらに化学ポテンシャルの差を考え

$$\partial (\Delta \mu_A / n_A - \Delta \mu_B / n_B) / \partial \phi = 0 \quad (1.36)$$

としてもよい。これらの条件から安定領域と不安定領域とを分けるスピノダル線は

$$\frac{\kappa_A(\phi)}{n_A\phi} + \frac{\kappa_B(\phi)}{n_B(1-\phi)} - 2\chi = 0 \quad (1.37)$$

で与えられることがわかる。ここで新しく現れた κ 関数は

$$\kappa_A \equiv \phi_A \frac{d}{d\phi_A} \left(1 + \phi_A^G \frac{d}{d\phi_A} \right) \ln x = \phi \frac{d}{d\phi} \left(1 + \phi_A^G \frac{d}{d\phi} \right) \ln x \quad (1.38a)$$

$$\kappa_B \equiv \phi_B \frac{d}{d\phi_B} \left(1 + \phi_B^G \frac{d}{d\phi_B} \right) \ln y = -(1-\phi) \frac{d}{d\phi} \left(1 - \phi_B^G \frac{d}{d\phi} \right) \ln y \quad (1.38b)$$

で定義されている。会合やゲル化が起こらないような体系では $\kappa_A = \kappa_B = 1$ となり、フローリ・ハギンス理論のスピノダル条件に帰着する。

浸透圧 特に B 成分が低分子の溶媒で、分子会合に寄与しない場合には $n_B = 1$, $\delta_B \equiv 0$ とおけばよい。この時には溶液の浸透圧 π は

$$\pi a^3/k_B T = -\beta \Delta \mu_B = -(1 + \ln y) + \nu^S - \chi \phi^2 + \delta'_A(\phi) \nu_A^G \phi \quad (1.39)$$

となる。これを A 成分の濃度でべき展開すると

$$\pi a^3/k_B T = \frac{1}{n_A} \phi + A_2 \phi^2 + A_3 \phi^3 + \dots \quad (1.40)$$

のようにビリアル展開の表式を得る。特に第2ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi - \Delta A_2 \quad (1.41)$$

のような形となり、会合相互作用により $\Delta A_2 (> 0)$ だけ減少していることがわかる。

【問題】 式 (1.19) を x, y について濃度 ϕ のべき級数の形に解き、浸透圧 π の表式に代入することによって第2のビリアル係数の補正 ΔA_2 を求めよ。

ミクロ相分離 ミクロ相分離のように、高分子鎖のひろがり半径くらいの空間スケールで濃度が増えるような構造の形成を調べるには、各メゾスコピック構造についてランダウ型の自由エネルギーを求めて比較しなければならない。しかし、一様に混合している相が濃度のゆらぎに対して相図上のどこで不安定になるかをみるだけならば、体系の濃度ゆらぎの相関関数 $S(\mathbf{q})$ が発散する条件を調べるだけでよい。体系の非圧縮性を仮定して、A, B モノマーの散乱長をそれぞれ A, B とすると、散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = (A - B)^2 S(\mathbf{q}) \quad (1.42)$$

の形になることは () 節で示した。ここで、 $S(\mathbf{q})$ は乱雑位相近似 (RPA) を用いると

$$S(\mathbf{q}) = 1/\{G(\mathbf{q})/W(\mathbf{q}) - 2\chi\} \quad (1.43)$$

のような形で表せる。G と W は一個のクラスターに関する散乱関数を用いて

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}) &= S_{AA}^0 + S_{BB}^0 + 2S_{AB}^0 \\ W(\mathbf{q}) &= S_{AA}^0 S_{BB}^0 - [S_{AB}^0]^2 \end{aligned} \quad (1.44)$$

で与えられる。ここで $S^0(\mathbf{q})$ は一つのクラスターに関する散乱関数で、下付きの添字はその成分を表す。たとえば $S_{AB}^0(\mathbf{q})$ は A モノマーと B モノマーの相関についての散乱関数である。会合系の場合、 (l, m) -クラスターは $\nu_{l,m}$ 個存在するので、

$$\begin{aligned} S_{AA}^0 &= \sum_{l,m} A_{lm}(\mathbf{q}) \nu_{lm} \\ S_{BB}^0 &= \sum_{l,m} B_{lm}(\mathbf{q}) \nu_{lm} \\ S_{AB}^0 &= \sum_{l,m} C_{lm}(\mathbf{q}) \nu_{lm} \end{aligned} \quad (1.45)$$

(C は A モノマーと B モノマーの相関) などである。ミクロ相分離の出現する条件は、有限の波数ベクトル \mathbf{q} に対して、

$$S(\mathbf{q})^{-1} = 0 \quad (1.46)$$

である。このような立場から見ると、小角散乱の極限 $S(\mathbf{q} = 0)$ は総和則により浸透圧圧縮率に比例するから、スピノダル線は

$$S(0)^{-1} = 0 \quad (1.47)$$

と等価である。このようにマクロ相分離とミクロ相分離は $S(\mathbf{q})$ の発散点を探すという共通の視点から調べることができる。

【問題】 波数 $q = 0$ の時、条件 (1.47) は上記のスピノダル条件 (1.37) と一致することを示せ。

解) $n_A + n_B \equiv n$, $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とする。実際 $q \rightarrow 0$ の極限をとると、 $S_{AA}^0 = n^2 a^2 \langle l^2 \rangle \nu^S$, $S_{BB}^0 = n^2 b^2 \langle m^2 \rangle \nu^S$, $S_{AB}^0 = n^2 ab \langle lm \rangle \nu^S$ となるので

$$\frac{G(0)}{W(0)} = \frac{a^2 \langle l^2 \rangle + b^2 \langle m^2 \rangle + 2ab \langle lm \rangle}{n^2 a^2 b^2 (\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2) \nu^S}$$

である。一方、 κ 関数を平均記号 $\langle \dots \rangle$ で表すと

$$\begin{aligned} \kappa_A &= \frac{(a \langle lm \rangle + b \langle m^2 \rangle) \langle l \rangle}{b(\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2)} \\ \kappa_B &= \frac{(a \langle l^2 \rangle + b \langle lm \rangle) \langle m \rangle}{a(\langle l^2 \rangle \langle m^2 \rangle - \langle lm \rangle^2)} \end{aligned}$$

となるので、RPA の散乱関数が波数 0 で発散する条件とフローリ・ハギンスのスピノダル条件とは同値であることがわかる。

1.3 ゲル化しない会合系

以上の理論を具体的な体系に適用して、相図を求めてみよう。実際上の取扱いはゲル化する体系としない体系とは基本的に異なるので、この節ではまず簡単な非ゲル系について考えよう。

1.3.1 2 量体形成

A 鎖と B 鎖が末端にある反応基で会合して A・B ブロックの共重合体ができる場合である (図 1.5)。この系ではミクロ相分離とマクロ相分離が競合する。

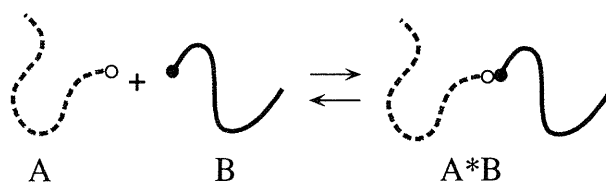


図 1.5: 末端会合基による 2 量体の形成

A, B それぞれの重合度を $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とする. $n = n_A + n_B$ は 2 量体 A · B の重合度である. a, b はブロック比を表し, $a + b = 1$ が成立する. 溶液中で会合していない A 鎖, B 鎖の体積分率をそれぞれ $\phi_{10} \equiv x$, $\phi_{01} \equiv y$, 2 量体のそれを $\phi_{11} \equiv z$ と書くことにすると $x + az \equiv \phi$, $y + bz \equiv 1 - \phi$ の関係がある. ここで ϕ は A 成分の組成である. それぞれの数密度は $\nu_{10} = x/na$, $\nu_{01} = y/nb$, $\nu_{11} = z/n$ で与えられる. 1 格子セル当たりの自由エネルギーは

$$\beta \Delta F / \Omega = \nu_{11} \Delta + \nu_{10} \ln \phi_{10} + \nu_{01} \ln \phi_{01} + \nu_{11} \ln \phi_{11} + \chi \phi (1 - \phi) \quad (1.48)$$

となる. ここで $\Delta \equiv \beta(\mu_{11}^0 - \mu_{10}^0 - \mu_{01}^0)$ は A, B 鎖から 2 量体ブロックポリマー 1 個をつくるのに必要な自由エネルギーである. これから化学ポテンシャルは

$$\beta \Delta \mu_{10} = \ln x + 1 - n_A \nu^S + \chi n_A (1 - \phi)^2 \quad (1.49a)$$

$$\beta \Delta \mu_{01} = \ln y + 1 - n_B \nu^S + \chi n_B \phi^2 \quad (1.49b)$$

$$\beta \Delta \mu_{11} = \Delta + \ln z + 1 - n \nu^S + \chi \{n_A (1 - \phi)^2 + n_B \phi^2\} \quad (1.49c)$$

となる. ここで $\nu^S \equiv \nu_{10} + \nu_{01} + \nu_{11}$ は体系中の並進運動が可能なクラスターの総数 (孤立分子も含めて) である. 会合平衡条件より

$$z = Kxy \quad (1.50)$$

が導かれる. ここで $K \equiv e^{1-\Delta}$ は平衡定数である. つまり, 2 量体の体積分率は非会合分子の体積分率の積に比例しているのである. ゲル化しない体系なので全体積分率は

$$\phi^S = x + y + Kxy \equiv 1 \quad (1.51)$$

となり, クラスターの総数は

$$\nu^S = \nu = \frac{1}{n} \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + Kxy \right) \quad (1.52)$$

となる. 関係式 (1.19) は

$$x(1 + aKy) = \phi \quad (1.53a)$$

$$y(1 + bKx) = 1 - \phi \quad (1.53b)$$

となり, これから得られる関係 $x = \phi - az$, $y = 1 - \phi - bz$ を式 (1.51) に代入して, z について解くと

$$z(\phi) = \frac{1}{2ab} \left\{ a(1 - \phi) + b\phi + K^{-1} - \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (1.54)$$

となる. ここで関数 $D(\phi)$ は $D(\phi) \equiv [a(1 - \phi) + b\phi + K^{-1}]^2 - 4ab\phi(1 - \phi)$ である. これで 2 量体の体積分率が系の組成 ϕ と温度を使って表せたことになる. 孤立している分子の体積分率は

$$x(\phi) = \frac{1}{2b} \left\{ \phi - a - K^{-1} + \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (1.55)$$

$$y(\phi) = \frac{1}{2a} \left\{ a - \phi - K^{-1} + \sqrt{D(\phi)} \right\} \quad (1.56)$$

となる。

これらの結果を化学ポテンシャルの表式に代入すると、温度・組成を変数とする化学ポテンシャルが得られるので2相平衡や安定性を調べることができる。たとえば、 κ 関数を計算するとスピノダル条件は

$$\frac{1 - az'}{ax} + \frac{1 + bz'}{by} - 2n\chi = 0 \quad (1.57)$$

となることがわかる。

ここで2量体形成の自由エネルギー Δ について考察しよう。一般に Δ は $\Delta = \beta(\Delta f_{\text{conf}} + \Delta f_{\text{bond}})$ のようにコンホメーションの自由エネルギー Δf_{conf} と結合の自由エネルギー Δf_{bond} とからなる。コンホメーションの自由エネルギーは A, B 鎖が分離しているときに比べて結合状態では内部配位に制限が生じて配位エントロピーが減少することに由来する。配位エントロピーとしては柔軟な鎖に対する解配向のエントロピーを考慮すればよいので、重合度 n の鎖に対するフローリの解配向のエントロピーの式

$$S_{\text{dis}}(n) = k_B \ln \left(\frac{nz(z-1)^{n-2}}{\sigma e^{n-1}} \right) \quad (1.58)$$

を用いる。ここで z は格子の配位数、 σ は鎖の対称数である。(2量体数の z と混同しないこと。) 2量体形成によるエントロピーの減少は

$$\Delta S_{\text{dis}} \equiv S_{\text{dis}}(n_A + n_B) - S_{\text{dis}}(n_A) - S_{\text{dis}}(n_B) = k_B \ln \left\{ \frac{\sigma(z-1)^2}{eznab} \right\} \quad (1.59)$$

となる。 $\Delta f_{\text{conf}} = -T\Delta S_{\text{dis}}$ である。

一方、結合の自由エネルギーは、結合ボンドがひとつ形成されるごとに

$$\Delta f_{\text{bond}} = \Delta\epsilon - T\Delta s \quad (1.60)$$

の自由エネルギーが生じる。ここで $\Delta\epsilon$ はエネルギーの減少分 ($\Delta\epsilon < 0$)、 Δs は結合によるエントロピー変化である。以上を合わせると反応定数は

$$K = \frac{\lambda_0}{nab} e^{-\beta\Delta\epsilon}$$

のような形になることがわかる。ここで λ_0 は

$$\lambda_0 = \frac{\sigma(z-1)^2}{ze} e^{\Delta s/k_B} \quad (1.61)$$

で与えられる温度によらない定数である。

この系では2量体であるブロック共重合体の数が多い領域では、体系はミクロ相分離を引き起こす可能性がある。相図上で均一な相が安定である領域とミクロ相分離した領域との境界を見出すために、RPAの散乱関数(1.43)の発散条件を調べる。今の場合、 $S_{AA}^0 = naD(a\xi)\phi$ 、 $S_{BB}^0 = nbD(b\xi)(1-\phi)$ 、 $S_{AB}^0 = n\{D(\xi) - a^2D(a\xi) - b^2D(b\xi)\}z/2 = nabE(a\xi)E(b\xi)z$ となる。ここで $\xi \equiv na^2q^2/6 = (R_Gq)^2$ で、

$$D(x) \equiv 2(e^{-x} - 1 + x)/x^2 \quad (1.62)$$

はデバイ関数、 $E(x)$ は

$$E(x) \equiv (1 - e^{-x})/x \quad (1.63)$$

で定義されている。これらを用いて散乱関数の分母が0となる条件 (1.46) を書くと、マイクロ相分離の境界は

$$\frac{axD(a\xi) + byD(b\xi) + zD(\xi)}{ab\phi(1-\phi)D(a\xi)D(b\xi) - \frac{1}{4}z^2[D(\xi) - a^2D(a\xi) - b^2D(b\xi)]^2} - 2n\chi = 0 \quad (1.64)$$

で与えられることになる。当然ながら $x = y = 0, z = 1$ の時はジブロック共重合体のマイクロ相分離境界を決めるライブラー (L. Leibler) の条件に帰着し、 $z = 0$ の場合には A/B ブレンドの散乱関数に帰着する。

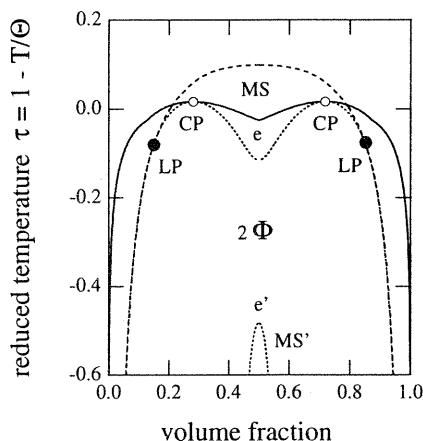


図 1.6: 2 量体形成におけるマクロ相分離とマイクロ相分離の共存 ($\lambda_0 = 1, 2, \gamma = 3, n_A = n_B = 10$). バイノダル線 (実線), スピノダル線 (点線), ミクロ相分離線 (破線), 臨界点 (白丸), リフシツ点 (黒丸), 共融点 (e) を示してある。

図 1.6 には同じ分子量の A, B 鎖に対して、会合引力の強さ λ_0 と ψ を与えたときの相図を示してある。相互作用パラメータに対してはシュルツ・フローリ形 (1.28) を用いた。縦軸はテータ温度 Θ からのずれを無次元化した温度 $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ である。パラメータは $\lambda_0 = 1, 2, \gamma \equiv |\Delta\epsilon|/k_B T = 3, n_A = n_B = 10$ で、対称ジブロック共重合体が形成される。実線はスピノダル線、点線はマイクロ相分離の境界を示す線である。両者の交点 LP はオーダーパラメータの波長が有限値から 0 に変化する点でリフシツ点 (Lifshitz point) と呼ばれている。図の λ_0 の値では、高温で一様に混合していたブレンド (H 領域) の冷却により共重合体が形成され、ドーム型であった非相溶領域 (MG) の頂上付近が相溶領域にかわる (MS 領域)。共重合体が可溶化剤の役割をするのである。この相溶状態ではマイクロ相が形成されている。しかし、共重合体の数が十分でないで冷却によりふたたび相分離する (HH 相平衡領域)。理論ではさらに低温において今度は共重合体が十分多数できるため、再びマイクロ相の相溶領域が出現することが予測される (MS' 領域)。この低温でのマイクロ相 M' を再現マイクロ相 (reentrant microphase) と呼ぶ。記号 e と e' で示した点はマイクロ相分離した相が 2 つの均一な溶液相に分離する点で共融点 (eutectic point) である。相図は全体として化学結合共重合体に両方の成分のホモポリマーを混合した場合に類似している。しかし、共融点や再現マイクロ相などの会合系特有の現象があらわれる点に特徴がある。

十分に大きな λ_0 の値、すなわち会合力を強くした場合には、領域 MS と領域 MS' が融合し共重合体のできやすい $\phi = 0.5$ 付近で MG が完全に左右に分離する。最近、ピリジンとフェノール間の強い水素結合を用いて可逆マイクロ相を確認した実験の報告がある。

1.3.2 水和現象，側鎖会合

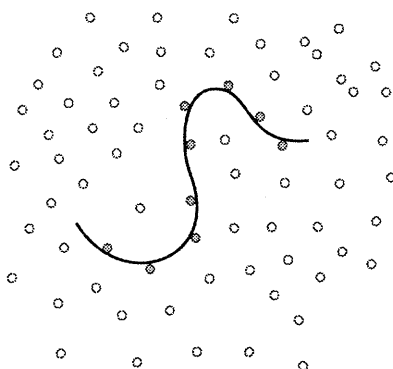


図 1.7: 水溶性高分子による水の吸着（水和）．水和水（黒丸）と自由水（白丸）の割合により相溶性が変化する．

高分子水溶液ではしばしば溶媒である水分子が高分子鎖に水素結合して複合体が形成されることが知られている．このような水分子の結合を水和，結合している水分子のことを自由に運動している水分子（自由水）と対比させて水和水と呼ぶことがある（図 1.7）．たとえば，ポリエチレンオキシド（PEO）の水溶液では，高温の均一な溶液状態から冷却していくと，高分子と水との相互作用の効果で相分離するが，一方，酸素原子に水素結合した水和水の数も増加する．さらに冷却すると PEO 分子は水和水の衣を着た複合分子となり環境体である水と性質が類似するので溶解する．しかし，さらに冷却すると水和サイトでない炭化水素セグメントと水との相互作用の効果が最終的にまさり，再び相分離する．このように水和現象は高分子水溶液で見られる奇妙な相分離現象（閉じた 2 相分離領域）と深く結びついているのである．

同様な会合様式は長鎖高分子 A と短鎖高分子 B とのブレンドにおいても重要な役割を果たすことがある．たとえば主鎖にピリジン基を周期的に有するような高分子 A と，片末端にフェノール基を持つ高分子 B とをブレンドすると，ピリジンとフェノールとの間の強い水素結合により短い側鎖を持つ櫛型の複合ブロック共重合体が形成される（図 1.8）．グラフト共重合体と基本的には同様の性質を示すが，側鎖の数分布が熱力学的条件によって自動的に定まった多分散系であるところに特徴がある．分布が温度や混合比の調節により可逆に制御できるという利点があるのである．

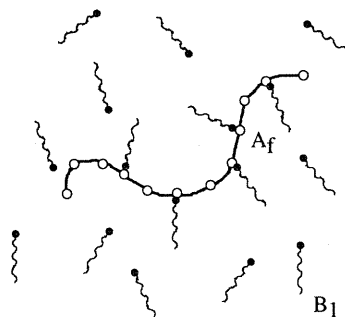


図 1.8: 水素結合による側鎖会合． f 官能性の長鎖高分子 A_f に片末端会合性の短鎖高分子 B_1 が結合する．

A 鎖上の水素結合サイトの数を f とすると、水和や側鎖会合はいずれも f 官能性分子 A_f と 1 官能性分子 B_1 との混合系 A_f/B_1 の特殊なケースになっていることがわかる。球状のコロイド粒子に低分子界面活性剤が吸着するような体系や、表面が機能化されたデンドリマーに片末端官能性分子が水素結合するような系も、以上の A_f/B_1 系の特殊な場合と考えてよいだろう。

これらの体系をモデル化するために、重合度 n_A 、官能数 f の A 鎖と、重合度 n_B 、官能数 1 の B 鎖の混合体を考える。 $n_A + n_B \equiv n$, $n_A \equiv na$, $n_B \equiv nb$ とおく。形成されるクラスターのタイプは $(1, m)$ 型 ($m = 0, 1, \dots, f$) のみであるので、自由エネルギーは

$$\beta\Delta F = N_{01} \ln \phi_{01} + \sum_{m=0}^f N_{1m} \ln \phi_{1m} + \Omega\chi\phi(1-\phi) + \sum_{m=1}^f \Delta_m N_{1m} \quad (1.65)$$

となる。A 鎖の体積分率は

$$\phi \equiv \sum_{m=0}^f \frac{a}{a+mb} \phi_{1m} \quad (1.66)$$

で与えられる。 m 量体の形成に必要な自由エネルギーは

$$\Delta_m \equiv \beta(\mu_{1m}^\circ - \mu_{10}^\circ - m\mu_{01}^\circ) \quad (1.67)$$

である。いつものように自由エネルギーからクラスターの化学ポテンシャルを求め、化学平衡の条件 $\Delta\mu_{1m} = \Delta\mu_{10} + m\Delta\mu_{01}$ を課すと m 量体の体積分率が

$$\phi_{1m} = K_m \phi_{10} (\phi_{01})^m \quad (1.68)$$

のような形に求まる。ここで $K_m = e^{m-\Delta_m}$ は反応定数である。

クラスター形成の自由エネルギーは一般論にしたがって組み合わせのエントロピー、コンフォメーションのエントロピー、結合自由エネルギーの 3 つの部分から求め

$$\Delta_m = -\frac{1}{k_B} (\Delta S_{\text{comb}} + \Delta S_{\text{dis}}) + \beta\Delta f_0 m \quad (1.69)$$

のように表せる。組み合わせのエントロピーは、一本の A 鎖に注目してこれから m 個の B 分子を側鎖として結合させる時に、結合サイトを可能な f 個の中から選び出す方法の数 $_f C_m$ を使ってボルツマンの式より

$$\Delta S_{\text{comb}} = k_B \ln(_f C_m) \quad (1.70)$$

で与えられる。コンフォメーションのエントロピーは解配向のエントロピーを用いて差

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{dis}} &= S_{\text{dis}}(n_A + mn_B) - S_{\text{dis}}(n_A) - mS_{\text{dis}}(n_B) \\ &= k_B \ln \left[\frac{a+bm}{a} \left\{ \frac{(z-1)^2 \sigma}{n_B z e} \right\}^m \right] \end{aligned} \quad (1.71)$$

で与えられる。

以上の結果をまとめると

$$K_m = \frac{a+bm}{a} _f C_m \left[\frac{\lambda(T)}{n_B} \right]^m \quad (1.72)$$

となる。ここで $\lambda(T) \equiv [\sigma(z-1)^2/ez]e^{-\beta\Delta f_0}$ は会合定数である。これよりクラスターの数分布は

$$f\lambda\nu_{1m} = _f C_m xy^m \quad (1.73)$$

となる．ここで簡単のために $x \equiv f\lambda\phi_{10}/n_A$, $y \equiv \lambda\phi_{01}/n_B$ と記した．全体積分率 $\nu^S(x, y)$ を求めると，

$$\lambda\nu^S(x, y) = y + \frac{x}{f}(1+y)^f \quad (1.74)$$

となるので，これより x, y を組成 ϕ で表す連立方程式を導出すると

$$x(1+y)^f = f\lambda\phi/n_A \quad (1.75a)$$

$$y + xy(1+y)^{f-1} = \lambda(1-\phi)/n_B \quad (1.75b)$$

となる．ゲル化しない系なので勿論 $\phi^S(x, y) \equiv 1$ が成立している．この連立方程式を x と y について解く．簡単な形にするため $c_A \equiv \lambda f\phi/n_A$, $c_B \equiv \lambda(1-\phi)/n_B$ の記号を用いる．これらは A, B 分子の濃度をそれらに付随する会合基の数濃度（に会合定数をかけたもの）で表したものである．結果は

$$x(\phi) = c_A/(1+y)^f \quad (1.76a)$$

$$y(\phi) = \frac{1}{2}\{c_B - c_A - 1 + \sqrt{D(\phi)}\} \quad (1.76b)$$

のように，未定であった変数 x, y が組成 ϕ と温度で表される．ここで $D(\phi) \equiv (1+c_A-c_B)^2 + 4c_B$ である．±の複合は $\phi \rightarrow 0$ のとき $y \rightarrow 0$ となるように選んだ．

さらに全クラスターの数 $\nu^S(x, y)$ に対する式 (1.74) に代入すると，化学ポテンシャルが組成と温度の関数として表される．その結果，浸透圧や二相平衡条件を求めることができる．スピノダル条件は

$$\frac{\kappa_A}{na\phi} + \frac{\kappa_B}{nb(1-\phi)} - 2\chi = 0 \quad (1.77)$$

となる．ここで κ 関数は

$$\kappa_A = 1 + f\phi y'/(1+y) \quad (1.78a)$$

$$\kappa_B = -(1-\phi)y'/y \quad (1.78b)$$

で与えられる．会合定数 $\lambda = 0$ とおくと通常のブレンドのスピノダル条件に戻ることに注意しよう．

次に，A 鎖 1 本あたりに会合している B 分子の平均数 $\langle m \rangle$ を求めよう．クラスターの数分布 ν_{1m} が得られているので，これから

$$\langle m \rangle \equiv \sum_{m=0}^f m\nu_{1m} = \frac{1}{\lambda} xy(1+y)^{f-1} \quad (1.79)$$

となることがわかる．

具体的な相図の計算には，結合の自由エネルギー Δf_0 をエネルギーとエントロピーの部分に分けて $\Delta f_0 = \Delta\epsilon - T\Delta s$ とし，

$$\lambda(T) = \lambda_0 e^{-\beta\Delta\epsilon} \quad (\Delta\epsilon < 0) \quad (1.80)$$

のような形にして，数定数である λ_0 や，結合エネルギー $\Delta\epsilon$ を変化させて行うことにする．

水和による相分離 まず，高分子 A が低分子溶媒 B ($n_B = 1$) の中で溶媒和現象をおこす場合の相図について数値計算の結果を示そう．図 1.9 は 2 つの λ_0 に対して，共存線（実線）とスピノダル線（点線）を示す．相図の分子量依存性をみるため，異なる分子量（数字は重合度を示す）に対する線を同一図面で示してある．小さい λ_0 に対応する図 (a) では，高分子の分子量が小さい

場合には、通常のドーム型の二相分離領域の他に、頂上に高温相溶臨界点 (*upper critical solution temperature* UCST) と底に低温相溶臨界点 (*lower critical solution temperature* LCST) をもつ閉じた二相分離領域が高温領域に現れる。したがって、ドーム頂上の UCST と合わせて、体系は3つの臨界点をもつことになる。中間温度領域で相溶するのは、高分子が溶媒の衣を着て環境となじみやすくなるからである。分子量を大きくしていくと、ドームの UCST とループの LCST が近づき、ある分子量 (この図では $n = 1670$) で一点に融合する。ちょうど融合したとき、臨界点は二重臨界点 (*double critical point*) になる。この分子量の臨界値以上では、ドームとループはつながって砂時計型の二相分離領域になる。

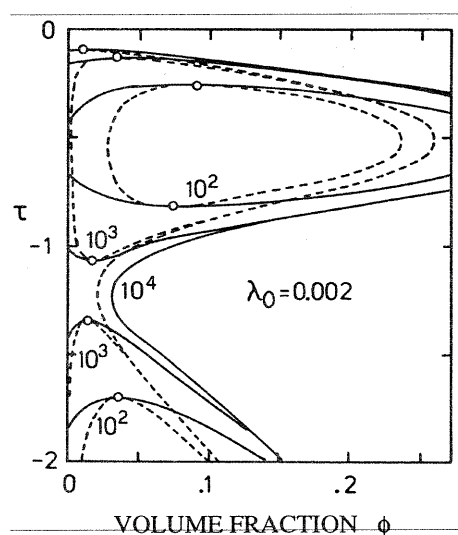


図 1.9: 溶媒和による UCST と LCST, 閉じた相分離領域. バイノダル線 (実線), スピノダル線 (破線), 臨界点 (白丸). 高分子の3つの分子量について描いてある。

逆に、分子量を小さくしていくとループ型相分離領域は次第に小さくなり、ある臨界分布量 (図では $n = 37$) で消失する。消失する直前に点となったものはループ自身の UCST と LCST が重なったものでハイパー臨界点 (*hyper critical point*) と呼ばれる。これに対して、少し大きな λ_0 では事情がまったく異なる。図 (b) の λ_0 では、分子量をいくら大きくしてもドームとループは融合しない。無限に大きい分子量に対する臨界温度はフローリのテータ温度に対応するから、この体系は3つのテータ温度をもつことになる。

以上の理論と、実験的に相図が調べられている水溶液系 (ポリエチレンオキシド/水) のデータとを比較検討した結果を図 1.10 に示す。ひとつの分子量に対してフィットさせてパラメータ λ_0 を決めると、他の分子量に対して良好な一致が得られる。このように、水溶液でしばしば見られるループ型や砂時計型の相分離現象は、溶媒和の考えから説明できるのである。

側鎖会合とミクロ相分離 B 分子も高分子の場合にはブロック共重合体が形成されるので、ミクロ相分離する可能性がある。それで、RPA 相関関数を求めよう。簡単な計算により、

$$S_{AA}^0 = na\phi D(a\xi) \quad (1.81a)$$

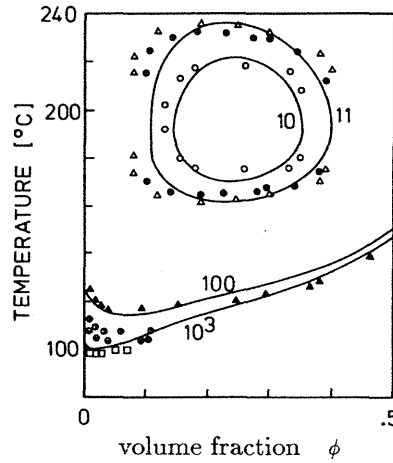


図 1.10: ポリエチレンオキシド水溶液の相図に関する理論と実験との比較検討. 実線は理論計算, 記号は対応する分子量の高分子に関する曇点の実験データ. 低温領域に予想されるドーム型相分離領域は PEO の結晶化に妨げられて観測されない.

$$S_{BB}^0 = n\{f\phi(1-\phi)bD(b\xi) + (f-1)(1-\phi-y)^2E(b\xi)^2aD(a\xi)\}/f\phi \quad (1.81b)$$

$$S_{AB}^0 = n(1-\phi-y)E(b\xi)aD(a\xi) \quad (1.81c)$$

のようにクラスター（楕形共重合体）の内部相関関数が求まる. 会合している B 鎖の数 m に関しては, 分布関数 ν_{1m} を用いて平均操作を行った. この平均操作は温度・濃度とともに分布そのものが熱力学的条件にしたがって変化するような平均操作なので, ランダム磁性体における類似の分布平均に対する名称であるアニール平均 (annealed average) という名称を使用することにする. これとは対照的に, 化学的結合によるブロック共重合体で側鎖の数が異なったものの混合溶液は, 分布関数自体は溶液の調製段階で固定されてしまっていて, 熱力学的条件によって変化しない. このような固定されたランダム分布による平均をクエンチ平均 (quenched average) と呼ぶ.

さて, RPA の散乱関数の公式 (1.43) より, 均一相の安定限界 (スピノダル線) は

$$\frac{1}{\phi a D(a\xi)} + \frac{f[\phi + (1-\phi-y)E(b\xi)]^2}{\phi[f\phi(1-\phi)bD(b\xi) - (1-\phi-y)^2E(b\xi)^2aD(a\xi)]} - 2n\chi = 0 \quad (1.82)$$

で与えられることになる. ブレンドとしてのマクロな二相分離, スピノダル条件は化学ポテンシャルを用いて調べることができる. 側鎖会合系では, 形成されるブロック共重合体の数に応じてマクロ相分離とミクロ相分離が競合する. ブロック共重合体が最も効率よく形成される濃度は, A 鎖上の会合基の総数が B 鎖上の会合基の総数に等しくなる時, すなわち条件

$$\frac{f}{na}\phi = \frac{1}{nb}(1-\phi) \quad (1.83)$$

が満たされる時で, この濃度を化学量論的濃度 (stoichiometric concentration) という. 図 1.11 に相図の例を示す. ブロック共重合体の形成により二相分離領域が化学量論的組成のあたりで 2 つの領域に分かれ, その間にミクロ相分離相が出現する様子がわかる.

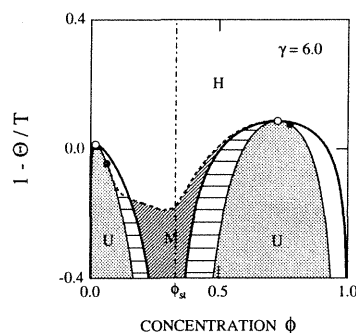


図 1.11: 櫛形側鎖会合によるマクロ相分離とマイクロ相分離の競合する相図. 均一相 (H), ミクロ相分離領域 (M), 不安定領域 (U) が示されている. 化学量論的な組成 ϕ_{st} , すなわち, A 会合基の数と B 会合基の数がちょうど等しくなるような組成では, 会合体がもっとも効率よく形成されるので, その近傍でマイクロ相分離が起こりやすくなる. マクロ相分離領域の頂点には臨界相溶点 (白丸) がある. ミクロ相分離境界 (破線) とスピノダル線 (細い実線) との交点 (黒丸) はリフシツ点とよばれ, 波数が有限のオーダーパラメータが出現し出す点である.

1.3.3 環形成

両末端に付けられた会合基で高分子 A が溶媒 B 中で相互に会合するような溶液を考える. 本節では会合は対結合のみに限ることにするので, 線状に連なっていく場合と両端が閉じて環状高分子が形成される場合だけが可能である. 溶液中では鎖と環が共存する.

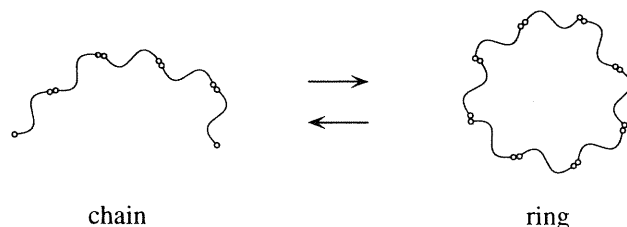


図 1.12: 環形成. 両末端会合性分子の対結合では直鎖状会合体と環状会合体が平衡状態になる.

ある与えられた温度 T と高分子濃度 ϕ において m 量体の鎖が N_m^C 本, m 量体の環が N_m^R 個生成しているとする. 一次高分子 ($n_A \equiv n$) の総数は

$$N = \sum_{m=1}^{\infty} m(N_m^C + N_m^R) \quad (1.84)$$

で与えられる. 溶媒は低分子 ($n_B \equiv 1$) とし, N_0 個存在するとする. 溶液の全体積は格子セルの総数で表して $\Omega = N_0 + nN$ となる. m 量体の鎖と環の体積分率は $\phi_m^C = nmN_m^C/\Omega$, $\phi_m^R = nmN_m^R/\Omega$, 溶媒のそれは $\phi_0 \equiv N_0/\Omega = \nu_0$ となる. 高分子全体の体積分率は

$$\phi = \sum_{m=1}^{\infty} (\phi_m^C + \phi_m^R) = 1 - \phi_0 \quad (1.85)$$

で与えられる。また、高分子のうち環状になっているものの重量分率は

$$\rho_w \equiv \sum_{m=1}^{\infty} \phi_m^R / \phi \quad (1.86)$$

である。

溶液の自由エネルギーは一般論にしたがって

$$\begin{aligned} \beta \Delta F = & N_0 \ln \phi_0 + \sum_{m \geq 1} \{ N_m^C \ln \phi_m^C + N_m^R \ln \phi_m^R \} + \Omega \chi \phi (1 - \phi) \\ & + \sum_{m \geq 1} \{ \Delta_m^C N_m^C + \Delta_m^R N_m^R \} \end{aligned} \quad (1.87)$$

で与えられる。ここで Δ_m^C および Δ_m^R は基準状態にある一次高分子を m 個結合させてそれぞれ鎖および環を形成するのに必要な自由エネルギーで

$$\Delta_m^C \equiv \beta(\mu_m^{C0} - m\mu_1^0) \quad (1.88a)$$

$$\Delta_m^R \equiv \beta(\mu_m^{R0} - m\mu_1^0) \quad (1.88b)$$

で定義されている。前節と同様にこれらを分子の組み合わせの方法の数から生じるエントロピー、コンフォメーションの制限によるエントロピーの変化分、および結合の自由エネルギーの3つの部分に分離して考える。

まず鎖について考える。組み合わせの数は m 個の対称な分子を一列に結合する方法の数であるから 2^m 通りあるが、できた分子も対称であるので両端を区別することができない。結局対称数2で割って 2^{m-1} 通りとなる。コンフォメーションの制限によるエントロピーは解配向のエントロピーの式を用いて前節と同様に差 $\Delta S_{\text{conf}} = S_{\text{dis}}(mn) - mS_{\text{dis}}(n)$ で求まる。対結合の結合自由エネルギーはひとつのボンド当たり Δf_0 とする。以上の結果をまとめて反応定数は

$$K_m^C = 2^{m-1} m \left[\frac{\sigma_c(z-1)^2}{nz} \right]^{m-1} (e^{-\beta \Delta f_0})^{m-1} \equiv m \left(\frac{2\lambda}{n} \right)^{m-1} \quad (1.89)$$

となる。ここで $\lambda \equiv [\sigma_c(z-1)^2/z] e^{-\beta \Delta f_0}$ は会合定数、 $\sigma_c (= 2)$ は鎖状分子の対称数である。会合定数を用いると鎖の体積分率は

$$\frac{2\lambda}{n} \phi_m^C = m x^m \quad (1.90)$$

で与えられる。ここで $x \equiv (2\lambda/n) \phi_1^C$ は未反応で残っている鎖状一次分子上の会合基の濃度である。これに対して環形成の反応定数は鎖の両末端を閉じて環状にしなければならない分だけ余分な因子がかかる。 m 量体の鎖の末端が一致する確率は、ガウス鎖を仮定すると、全分子量 mn に対して $(mn)^{-3/2}$ に比例する。環は m 個の結合点のうちのどの結合点を最後に閉じてもよいので対称数は $\sigma_R = m$ である。また、両末端を結合させる時に自由エネルギー Δf_0 が鎖に比べて1つ余分に必要である。以上をまとめると反応定数は

$$K_m^R = 2^{m-1} \cdot m \left[\frac{\sigma_c(z-1)}{nz} \right]^{m-1} (e^{-\beta \Delta f_0})^{m-1} \cdot \frac{B}{m^{5/2}} \quad (1.91)$$

となることがわかる。 $B = B_0 \exp(-\beta \Delta f_0)$ は温度にのみ依存する定数である。これから環の体積分率は

$$\frac{2\lambda}{n} \phi_m^R = m \cdot \frac{B}{m^{5/2}} x^m \quad (1.92)$$

となる。

鎖と環のそれぞれの体積分率がわかったので両者の和をとり、すべての m についての和をとると高分子の全体積分率は

$$\begin{aligned}\frac{2\lambda}{n}\phi &= \frac{2\lambda}{n}(\phi^C + \phi^R) = \sum_{m \geq 1} mx^m + B \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^{3/2}} \\ &= \frac{x}{(1-x)^2} + B\Phi(x; 3/2)\end{aligned}\quad (1.93)$$

となることがわかる。ここで関数 $\Phi(x; \alpha)$ は無限級数

$$\Phi(x; \alpha) \equiv \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^\alpha} \quad (1.94)$$

で定義された関数で、収束半径が $x = 1$ の単調増加関数である。特に $\alpha = 3/2, 5/2$ の場合は理想ボーズ・アインシュタイン気体のボーズ凝縮現象の解析に必要な関数であるので、トルスデル (C. Truesdel) によって詳細にその性質が調べられた (1945)。それで一連の関数 (1.94) はトルスデルの関数と呼ばれている。同様にして溶液中の (溶媒分子数を含めた) クラスターの総数は

$$\begin{aligned}\lambda\nu^S &= \lambda(1-\phi) + \sum_{m \geq 1} x^m + B \sum_{m \geq 1} \frac{x^m}{m^{5/2}} \\ &= \lambda(1-\phi) + \frac{x}{1-x} + B\Phi(x; 5/2)\end{aligned}\quad (1.95)$$

で与えられる。式 (1.93) を x について解いてこの結果に代入すると、溶媒および高分子の化学ポテンシャルが濃度と温度の関数として得られることになる。

また、反応度 α も同様な計算によって得られるので、以上の結果を会合定数でスケールされた高分子の官能基の濃度 $C \equiv 2\lambda\phi/n$ を使ってまとめると

$$C = \frac{x}{(1-x)^2} + B\Phi(x; 3/2) \quad (1.96a)$$

$$\rho_w = \frac{B}{C}\Phi(x; 3/2) \quad (1.96b)$$

$$C\alpha = \frac{x^2}{(1-x)^2} + B\Phi(x; 3/2) \quad (1.96c)$$

となる。反応度 α は $\alpha = x + (1-x)\rho_w$ とも表せる。これらの基本的な関係式をもとにしてヤコブソンとストックメイヤーは鎖と環の割合を温度・濃度の相平面上で表した (1950)。特に定数 B がある値以上の時には一定濃度以下で 100%環が生成されるという興味深い現象がみられることを指摘した。この現象は理想ボーズ気体におけるボーズ・アインシュタイン凝縮に対応している。古典統計力学においてもこのような凝縮現象が出現するのは高分子の形成するループのエントロピーの効果に起因していて大変興味深い。

[問題 1] 鎖と環について数平均および重量平均の重合度を求めよ。

解)

$$\begin{aligned}P^C &\equiv \frac{\phi^C}{\nu^C} = \frac{1}{1-x} \\ P^R &\equiv \frac{\phi^R}{\nu^R} = \frac{\Phi(x; 3/2)}{\Phi(x; 5/2)} \\ P_w^C &= \frac{1+x}{1-x} \\ P_w^R &= \frac{\Phi(x; 1/2)}{\Phi(x; 3/2)}\end{aligned}$$

P^C , P_w^C , P_w^R は $x = 1$ で発散することに注意しよう。これは鎖や環の平均分子量がこの点で無限大になることを示唆している。このように温度・濃度の変化により無限に長い鎖状分子が生成される現象を熱重合といい、相図上でこの境界を表す線のことを熱重合線と呼ぶ。よく知られた熱重合の例としてはゴム状イオウがある。イオウは 160°C まで熱すると、黄色のさらさらした液体が茶色に変化すると同時に粘性の大きい液体に変わる。これは低分子のイオウ（環状 S_8 ）が環の開裂にともなって次々と鎖状に結合して高分子に重合されたからである。転移点では無限長の鎖状イオウが生成しているものと考えられる。

【問題2】 A鎖, B鎖が両末端会合基で交互に $\text{A} \cdot \text{B} \cdot \text{A} \cdot \text{B} \cdots$ のように会合する場合のブレンドの相分離現象を調べよ。鎖が無限に長くなる条件（平衡重合線）はどのように表せるか。ただし、環状分子の形成は無視してよいものとする。

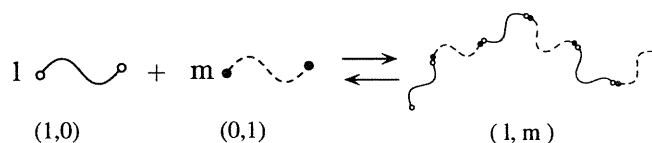


図 1.13: A鎖とB鎖が交互に結合した線状会合体。

1.3.4 ミセル形成

この節では片末端に会合基をもつ高分子や、ジブロック共重合体が溶媒中で形成する高分子ミセルについて調べよう。

たとえば、水溶性の高分子の片末端に短いアルキル鎖などの疎水性会合基（セグメント）をつけると、会合基の長さや溶媒分子との相互作用の違いにより球状、ひも状、平板状などの様々な形態のミセルを形成することが知られている（図 1.14）。これは疎水性セグメントの凝集エネルギー、パッキング様式、親水鎖部分の柔軟性などが物質により異なるからである。また、同一物質でも濃度の増加とともに、たとえば球状ミセルから棒状ミセルに形態が変化する現象（ミセルの形態転移）がみられる場合もある。本節では、このような複雑な高分子ミセルに対して会合高分子溶液論の立場から統一的な記述を試みる。

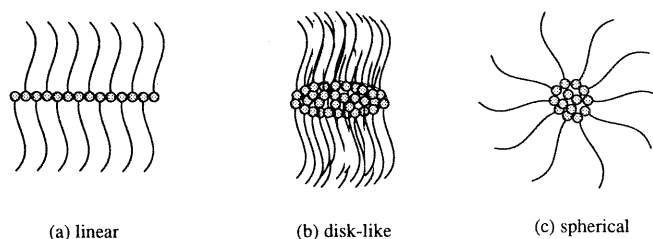


図 1.14: 疎水性頭部（丸印）と親水性尾部（波線）を持つ高分子のミセル形成 (a) 線状ミセル (b) 円板状ミセル (c) 球状ミセル

重合度が n の会合高分子が N 個溶媒中に存在するようなモデル溶液を考える。与えられた温度

で m 量体が N_m 個形成されているとすると、自由エネルギーは

$$\beta\Delta F = \sum_{m \geq 1} N_m \ln \phi_m + N_0 \ln \phi_0 + \Omega \chi \phi (1 - \phi) + \sum_{m \geq 1} \Delta_m N_m \quad (1.97)$$

となる。これから化学ポテンシャルは m 量体、溶媒分子に対してそれぞれ

$$\beta\Delta\mu_m = 1 + \Delta_m + \ln \phi_m - nm\nu^S + \chi nm(1 - \phi)^2 \quad (1.98a)$$

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi\phi^2 \quad (1.98b)$$

となる。多重平衡条件 $\Delta\mu_m = m\Delta\mu_1$ より m 量体の体積分率 ϕ_m は

$$\phi_m = K_m \phi_1^m \quad (1.99)$$

で与えられる。ここで $K_m = e^{m-1-\Delta_m}$ は平衡定数である。

すべての会合数 m についての和は高分子の与えられた濃度 ϕ に一致するはずであるから、級数

$$\phi = \sum_{m=1}^{\infty} K_m \phi_1^m \quad (1.100)$$

を調べることににより、ミセル形成の様子がわかるはずである。これは係数がすべて正の無限べき級数であるから、 ϕ_1 すなわち会合しないで孤立して残っている高分子の濃度の関数とみなした時には、単調増加関数で収束半径がある値 ϕ_1^* で与えられるはずである。級数論によれば、この収束半径の逆数は

$$1/\phi_1^* = \lim_{m \rightarrow \infty} (K_m)^{1/m} = \lim_{m \rightarrow \infty} \exp(1 - \delta_m - 1/m) \quad (1.101)$$

で与えられる（コーシーの定理）。ここで $\delta_m \equiv \Delta_m/m$ は m 量体中の 1 高分子当たりの結合自由エネルギーである。そこで、会合数 m に対して $\delta_m + 1/m - 1$ をプロットすれば、 $m \rightarrow \infty$ の漸近値から級数（1.100）の収束半径が判明することになる。

図 1.15 は会合数に対して結合自由エネルギーをプロットしたものである。会合が起こるためにはある会合数の領域で負の値になることが必要であるが、大きな m に対しては、再び増加する場合と、負の一定値に近づく場合とが考えられる。前者ではある会合数 m^* で最小値をとることになるので有限サイズのミセルが形成される（タイプ I）。後者は無限に長い棒状ミセルが形成されたりゲル化が起こったりする場合に対応する（タイプ II, III）。この場合でも極小値を与える m^* が存在するならば、ある濃度領域で有限サイズのミセルと無限大の会合体が共存する現象がみられる。いずれの場合も m^* は条件

$$\frac{\partial \delta_m}{\partial m} - \frac{1}{m^2} = 0 \quad (1.102)$$

によって見出される。

ミセル形成とゲル化との定性的な相違は全濃度 ϕ を孤立分子の濃度 ϕ_1 に対してプロットすればわかり易い。この曲線は、ミセル形成の場合は収束半径 ϕ_1^* のところで連続的に無限大になるが、ゲル化の場合には ϕ_1^* のところで有限値をとり、この値以上では無限大となるので折れ曲がった線となる。折れ線は微分係数が不連続となるので、ゲル化の場合には自由エネルギーを何度か濃度で微分した量が不連続になる、すなわち転移が熱力学的な意味での相転移になることを示唆している。一方、ミセル形成の場合は、ある濃度で急激にミセルの数が増えるが、会合体が有限サイズに留まる限り基本的には連続変化であり、熱力学的相転移ではあり得ないのである。これは、各ミセルに属する分子数が巨視的ではない有限の数だから、熱力学的な量に不連続性を与える原因にはな

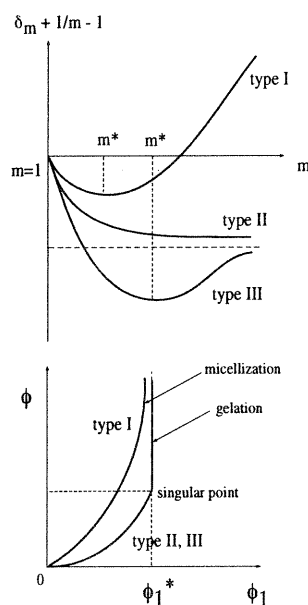


図 1.15: 会合自由エネルギーと級数の収束発散の判定

り得ないからである。

臨界ミセル濃度 (cmc) 級数 (1.100) を反転して ϕ_1 を ϕ で表すと、収束半径内で $\phi_1 = \phi_1(\phi)$ が一意的に求まる。そこで、まず、与えられた濃度 ϕ すなわち濃度 ϕ_1 に対して ϕ_m を最大にする m を求めよう。これは最も多数存在するミセルの会合数を与える。関係式 (1.99) を対数微分して

$$\frac{\partial \Delta_m}{\partial m} = 1 + \ln \phi_1 \quad (1.103)$$

を得る。この方程式の解 m^* に対応する濃度 ϕ_{m^*} が最大のクラスター濃度になるが、体積分率で表している所以この値は 1 よりも小さくなければならない。そこで ϕ_{m^*} が 1 に近づく濃度を考え、これを臨界ミセル濃度 (cmc) と解釈すると

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = (K_{m^*})^{-1/m^*} \quad (1.104)$$

となる。これは前節で求めた δ_m に対する最大結合自由エネルギーの条件 (1.102) に一致する。すなわち、ミセルへの分子 1 個当たりの結合自由エネルギーが最大になるような会合数 m^* は、cmc において最大の濃度を有するクラスターのサイズを与えることがわかった。

集合体の幾何学的形状とミセル分布 分子が一次元的に会合する場合には、両端の分子を除いて両側で結合しているの結合ボンドは $m-1$ 個ある (図 1.14 (a))。ボンド 1 個当たりの自由エネルギーを $-\alpha k_B T$ とすると内部自由エネルギーは

$$\mu_m^0 = -(m-1)\alpha k_B T \quad (1.105)$$

となり、 $\Delta_m \equiv \beta(\mu_m^0 - m\mu_1^0) = -\alpha(m-1)$ すなわち

$$\delta_m + \frac{1}{m} - 1 = -(1+\alpha) + \frac{\alpha}{m^p} + \frac{1}{m} \quad (p=1) \quad (1.106)$$

が得られる。これは m について単調に減少する関数で $m \rightarrow \infty$ の極限で値 $-(1+\alpha)$ に漸近するタイプ II の例になっている。

分子が円板状に会合する場合には、会合数 m と円板の面積 πR^2 とは比例する。円板の内部にある分子は最近接分子すべてから力を受けているが、円周に沿ったところに配置している分子（表面分子）には片側からの結合が存在しないので、 δ_m に換算すると上式 (1.106) で $p = 1/2$ と置けばよいことがわかる。

同様に、分子が球状に会合する場合には、内部の分子数は体積 $3\pi R^3/4$ に比例し、表面にある分子数は表面積 $4\pi R^2$ に比例するので、 δ_m は式 (1.106) で $p = 1/3$ と置けばよい。結合エネルギー α は表面自由エネルギー γ を用いて表すと

$$\alpha = 4\pi\gamma a^2/k_B T \quad (1.107)$$

と書ける。ここで a は会合基 1 個のサイズを表す。以上の例はすべて結合自由エネルギーを最小にする会合数が無限大 ($m^* = \infty$) の場合に当たるので cmc は

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = e^{-(1+\alpha)} \quad (1.108)$$

となる。濃度が cmc 以上では ϕ_1 はほぼこの値に固定されるので、 $\phi_m \simeq \exp[-(1+\alpha m^{1-p})]$ ，すなわち凝集体の形状に応じて

$$\phi_m \simeq \begin{cases} e^{-\alpha} & (p=1) \\ e^{-\alpha m^{1/2}} & \ll 1 \quad (p=1/2) \\ e^{-\alpha m^{2/3}} & \ll 1 \quad (p=1/3) \end{cases} \quad (1.109)$$

となる。1次元会合ではほぼ m によらずに一定値となるので、大きな会合体領域までそれが広がった多分散の分布になる。2次元以上の会合体では会合数とともに急激に減少するような分布となる。後者では無限大の会合体が容易に出現する。

次に、有限サイズの安定なミセルが形成される場合を考察しよう。1分子当たりの自由エネルギーが有限の m で最小になる（タイプ I のような形になる）はずだから、その最小値を与える m^* のまわりで展開すると

$$1 - \delta_m - \frac{1}{m} \cong a - b(m - m^*)^2 + \dots \quad (1.110)$$

(a, b は正の定数) のようになる。 m 量体の体積分率は

$$\phi_m = e^{-mb(\Delta m)^2} (e^a \phi_1)^m \quad (1.111)$$

となるので、cmc は条件

$$(\phi_1)_{\text{cmc}} = e^{-a} \quad (1.112)$$

で与えられる。会合数 m^* の近傍では

$$\phi_m \cong e^{-m^*b(\Delta m)^2} \quad (1.113)$$

となり、ミセルの分布関数は平均値が m^* 、分散が $1/\sqrt{2m^*b}$ のガウス分布となることがわかる。図 1.16 にこの様子を示す。

高分子ミセル 以上の考えを両親媒性ジブロック高分子共重合体 A-B のミセル形成に適用してみる。A を親水性ブロック、B を疎水性ブロックと考える。反応定数に表れるクラスター形成の自由エネルギーを 2 つの部分に分けて

$$\Delta_m = \Delta_m^{\text{bond}} + \Delta_m^{\text{conf}} \quad (1.114)$$

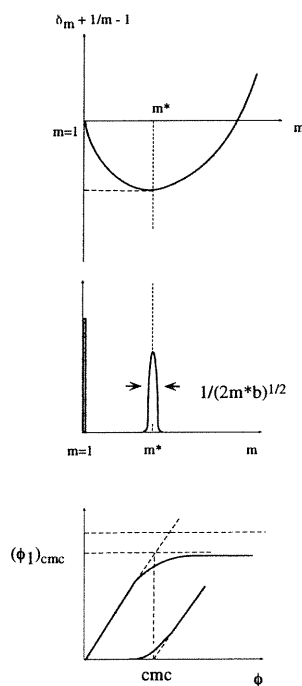


図 1.16: ミセルの会合数分布. 自由エネルギーの極小値に対応する会合数のミセルが最も多く出現し, 分布の幅は極小値付近の曲率に依存する.

のように記そう. 第1項は結合自由エネルギーの部分で $\Delta_m^{\text{bond}} = \beta(m-1)\Delta f_0$ ($\Delta f_0 < 0$), 第2項はコンフォメーションによるエントロピー変化で $\Delta_m^{\text{conf}} = \{S_{\text{dis}}(m) - mS_{\text{dis}}(1)\}/k_B$ である. ミセルの形態から, 組み合わせのエントロピーの効果は考えなくてよい. 反応定数は

$$K_m = m\gamma_m(\lambda(T)/n)^{m-1} \quad (1.115)$$

の形をとる. ここで,

$$\lambda(T) = [\sigma(z-1)^2/z] e^{-\beta\Delta f_0} \quad (1.116)$$

は会合定数である. 結合自由エネルギー Δf_0 は, ミセルにジブロック共重合体の疎水性ブロックが会合するときに得る自由エネルギーであるから, Bブロックの長さや, 溶媒との相互作用パラメータ χ_{BS} に依存する. また, ミセルは有限サイズの会合体なので, そのコアと溶媒との接触する界面には Δf_0 の項で表せない界面自由エネルギーの寄与があるものと考えられる. これらは Δ_m^{bond} に $m^{2/3}$ に比例する付加項で取り込むことができるが, 反応定数の形になおして係数 γ_m の中に含めることとした. これから高分子の体積分率は

$$\frac{\lambda}{n}\phi = \sum_{m \geq 1} m\gamma_m x^m \equiv xu(x) \quad (1.117)$$

ミセルの数濃度は

$$\lambda\nu = \sum_{m \geq 1} \gamma_m x^m \equiv xU(x) \quad (1.118)$$

となる. ここで x は孤立している分子の数濃度 $x \equiv \lambda\phi_1/n$ である. これは未会合の B ブロック鎖

の数濃度に等しい。新しく導入された関数 $u(x)$, $U(x)$ は

$$u(x) \equiv \sum_{m \geq 1} m \gamma_m x^{m-1} \quad (1.119a)$$

$$U(x) \equiv \frac{1}{x} \int_0^x u(x) dx = \sum_{m \geq 1} \gamma_m x^{m-1} \quad (1.119b)$$

で定義されている。式 (1.117) を x について解き、式 (1.118) に代入すると、 ν が高分子の体積分率 ϕ で表される。これらの関係式は、不完全気体に対する Ursell-Mayer のクラスター展開における分子密度と圧力の式に対応している。化学ポテンシャルはそれぞれの成分につき

$$\frac{\beta \Delta \mu_1}{n} = \frac{1 + \ln x}{n} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 \quad (1.120a)$$

$$\beta \Delta \mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi \phi^2 \quad (1.120b)$$

で与えられる。この場合、全クラスターの数 ν^S は溶媒分子数も含めて $\nu^S = 1 - \phi + \nu$ である。溶媒の化学ポテンシャル $\Delta \mu_0$ より浸透圧 π を求めることができる。ミセルの数平均会合数は

$$\langle m \rangle_n = \frac{u(x)}{U(x)} \quad (1.121)$$

重量平均会合数は

$$\langle m \rangle_w = 1 + x \frac{u'(x)}{u(x)} \quad (1.122)$$

で与えられる。

特に一次元的会合の場合には表面自由エネルギーを無視できるので、すべての会合数について $\gamma_m = 1$ としてよい。関数 $u(x)$ は $u(x) = 1/(1-x)^2$ となるので、 x を高分子濃度 $C \equiv \lambda \phi / n$ (会合定数でスケールされた会合基の数濃度) で表すと

$$x = \frac{1}{2C} \left\{ 1 + 2C - \sqrt{1 + 4C} \right\} \quad (1.123)$$

となる。非会合分子の数濃度 x が全体の分子濃度 C の関数として急激に飽和する (一定値に漸近する) 点が cmc と考えられるので、 $C \simeq 1$ すなわち

$$\frac{\lambda}{n} \phi_{\text{cmc}} \simeq 1 \quad (1.124)$$

の条件で cmc が決まることがわかる。高濃度では $C \gg 1$ とすると近似的に $x \simeq 1 - 1/\sqrt{C}$ となるので、ミセルの分布は

$$\frac{\lambda}{n} \phi_m \simeq m \left(1 - \frac{1}{\sqrt{C}} \right)^m \quad (1.125)$$

となる。したがって、体積分率を最大にする m は

$$m^* = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\phi}{\phi_{\text{cmc}}}} \quad (1.126)$$

平均会合数 $\langle m \rangle_n$ は

$$\langle m \rangle_n = \sqrt{1 + 4C} \quad (1.127)$$

となる。これは近似的には $\phi < \phi_{\text{cmc}}$ では 1, $\phi > \phi_{\text{cmc}}$ では $2\sqrt{\phi/\phi_{\text{cmc}}}$ と考えてよい。このように濃度とともに会合数が濃度の平方根に比例して大きくなることわかる。

第2章 熱可逆性ゲル

2.1 熱可逆性ゲルの溶液理論

ゲル化は会合体が巨視的な3次元ネットワークに成長したものとして捉えることができる。前節に展開した溶液理論をゲル化が起こるような体系に適用してみよう。

この節では最も簡単な場合として、高分子 A (重合度 $n_A \equiv n$) が溶媒 B (重合度 $n_B = 1$) の中で会合し、単一 A 成分のネットワークが形成される場合を考察する。また架橋構造としては、高分子上にある f 個の会合基が対結合する場合を考える。いつものように自由エネルギー

$$\beta\Delta F = \sum_{l \geq 1} N_l \ln \phi_l + N_0 \ln \phi_0 + \chi \phi(1-\phi)\Omega + \sum_{l \geq 1} \Delta_l N_l + \delta(\phi) N^G \quad (2.1)$$

から出発する。非ゲル系との相異は最後の項にある。 N^G はゲルのネットワークを構成する高分子鎖の数で、ポストゲルの領域では巨視変数になるので自由エネルギーに付加項として現れるのである。高分子1本当当たりのゲル部分への結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ は、一般には濃度 ϕ の関数になることに注意しよう。高濃度になるほど網目構造は緊密になるので $\delta(\phi)$ は負の値であるがその絶対値は濃度とともに増加すると期待される。有限会合数 l の会合体および溶媒分子の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\beta\Delta\mu_l = \Delta_l + 1 + \ln \phi_l - n l \nu^S + \chi n l (1-\phi)^2 + n l \delta'(\phi) \nu^G (1-\phi) \quad (2.2a)$$

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln(1-\phi) - \nu^S + \chi \phi^2 - \delta'(\phi) \nu^G \phi \quad (2.2b)$$

で与えられる。ここで、並進運動の自由度をもつクラスターと溶媒分子の総数 ν^S は

$$\nu^S = \sum \nu_l + 1 - \phi \quad (2.3)$$

である。同様にしてゲル中の高分子に対する化学ポテンシャルは

$$\beta\Delta\mu_1^G = \delta - n \nu^S + \chi n (1-\phi)^2 + n \delta'(\phi) \nu^G (1-\phi)$$

となる。

まず、多重平衡の条件 $\Delta\mu_l = l\Delta\mu_1$ より、 l 量体の体積分率は

$$\phi_l = K_l \phi_1^l \quad (2.4)$$

となることがわかる。ここで平衡定数は、クラスターの形成自由エネルギー Δ_l を用いて

$$K_l = e^{l-1-\Delta_l} \quad (2.5)$$

のように表される。いつものように Δ_l を3つの部分に分けよう：

$$\Delta_l = \Delta_l^{\text{comb}} + \Delta_l^{\text{conf}} + \Delta_l^{\text{bond}} \quad (2.6)$$

まず、組み合わせの自由エネルギーを求めるため、一次高分子を l 個組み合わせて 1 個の l 量体を形成する方法の数を考えよう。古典的な樹木近似によると、この数は

$$W_l = \frac{f^l (fl - l)!}{l! (fl - 2l + 2)!} \quad (2.7)$$

で与えられることが知られている。従って組み合わせの多様性によるエントロピー変化は

$$\Delta S_{\text{comb}} = k_B \ln(f^l \omega_l) \quad (2.8)$$

である。ここで

$$\omega_l \equiv \frac{(fl - l)!}{l! (fl - 2l + 2)!} \quad (2.9)$$

はストックメイヤーの組み合わせ因子である。エントロピー変化を用いると $\Delta_l^{\text{comb}} = \Delta S_{\text{comb}}/k_B$ と書ける。

次にコンフォメーションのエントロピーによる部分は、解配向エントロピーを用いて

$$\Delta S_{\text{conf}} = S_{\text{dis}}(ln) - l S_{\text{dis}}(n) = k_B \ln \left[\left(\frac{\sigma(z-1)^2}{zen} \right)^{l-1} l \right] \quad (2.10)$$

だけ変化することがわかる。

最後に結合の自由エネルギーは、樹木近似では l 量体中には $l-1$ 個の結合があることを考慮すると

$$\Delta_l^{\text{bond}} = (l-1)\beta\Delta f_0 \quad (2.11)$$

となることがわかる。 $\Delta f_0 (< 0)$ は結合ボンド 1 個が形成される時に得る自由エネルギーである。

以上の結果を整理すると反応定数は

$$K_l = fl\omega_l \left(\frac{f\lambda}{n} \right)^{l-1} \quad (2.12)$$

のような形にまとめられる。ここで λ は

$$\lambda \equiv [\sigma(z-1)^2/ze] \exp(-\beta\Delta f_0) \quad (2.13)$$

で定義される温度にのみ依存する会合定数である。会合定数は体系中で生起する会合結合の強さを定量的に示している。反応定数を式 (2.4) に代入すると、溶液中の l 量体の数密度は

$$\lambda \nu_l = \omega_l x^l \quad (2.14)$$

のような簡単な形で与えられることがわかる。ここで変数 x は、

$$x \equiv f\lambda\phi_1/n = f\lambda\nu_1 \quad (2.15)$$

で定義され、溶液中で会合しないで孤立状態で留まっている分子の持つ未反応会合基の数濃度（に会合定数をかけたもの）を表す。このように濃度は常に会合定数 λ の因子とともに現れるので、会合定数は各温度で決められた量だけ濃度をスケールするシフト因子の働きをしている。

次に、このクラスター分布関数を用いて種々の平均量を求めよう。まず、(孤立分子を含めて) ゼル中のクラスターの総数は

$$\lambda \sum_{l \geq 1} \nu_l = S_0(x), \quad (2.16)$$

それらの体積分率は

$$\frac{\lambda}{n} \sum_{l \geq 1} \phi_l = S_1(x), \quad (2.17)$$

数平均の会合数は

$$\bar{l}_n \equiv \sum l \nu_l / \sum \nu_l = \frac{S_1(x)}{S_0(x)}, \quad (2.18)$$

重量平均の会合数は

$$\bar{l}_w \equiv \sum l^2 \nu_l / \sum l \nu_l = \frac{S_2(x)}{S_1(x)} \quad (2.19)$$

である。これらはすべて

$$S_k(x) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} l^k \omega_l x^l \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.20)$$

で定義されたストックメイヤー分布のモーメントで表されている。

これらのモーメントは会合基の反応度 α を導入することにより具体的に計算することができる。まず、変数 α を

$$x \equiv \alpha(1 - \alpha)^{f-2} \quad (2.21)$$

の関係式で導入しよう。右辺は α の関数とみると $\alpha = \alpha^* = 1/(f-1)$ のときに最大値 $x^* = (f-2)^{f-2}/(f-1)^{f-1}$ をとるので、 $x < x^*$ のときには与えられた x に対して対応する α が2つ定まる。以下ではしばらくの間小さい方の α を考えることにする。したがって $0 \leq \alpha \leq 1/(f-1)$ である。変数 α を用いると

$$S_0(x) = \frac{\alpha(1 - f\alpha/2)}{f(1 - \alpha)^2} \quad (2.22a)$$

$$S_1(x) = \frac{\alpha}{f(1 - \alpha)^2} \quad (2.22b)$$

$$S_2(x) = \frac{\alpha(1 + \alpha)}{f(1 - \alpha)^2[1 - (f-1)\alpha]} \quad (2.22c)$$

となることは第*章で導いた。式(2.21)で導入された α が実際に反応度を与えることは次のように示される。反応度 α は全会合基の中で会合状態にあるものの割合で定義される。 l 量体中には会合基が fl 個あり、このうち未反応基が $fl - 2(l-1)$ 個、反応した基が $2(l-1)$ 個あることを考えると

$$\text{反応度} = \sum 2(l-1)\nu_l / \sum fl\nu_l = 2(S_1 - S_0)/fS_1 = \alpha \quad (2.23)$$

となり、 α がまさしく反応度を与えることがわかった。

反応度 α を用いると平均会合数は

$$\bar{l}_n = 1/(1 - f\alpha/2) \equiv P_n(\alpha) \quad (2.24a)$$

$$\bar{l}_w = (1 + \alpha)/[1 - (f-1)\alpha] \equiv P_w(\alpha) \quad (2.24b)$$

と書かれる。 $\alpha = \alpha^*$ で重量平均の会合数が無限大になることに注意しよう。これは、この点がゲル化点であることを示唆している。同様に $\alpha = 2/f$ で数平均も発散するが、 $2/f > 1/(f-1)$ なのでポストゲル領域を詳しく考察することでこの発散は回避できる。

2.1.1 プリゲル領域

プリゲルの領域では $\phi^G = 0$, $\phi^S = \phi$ となるので, 化学ポテンシャルはモノマーおよび溶媒分子に対して

$$\frac{\beta\Delta\mu_1}{n} = \frac{1 + \ln x}{n} - \nu^S(x) + \chi(1 - \phi)^2 \quad (2.25a)$$

$$\beta\mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S(x) + \chi\phi^2 \quad (2.25b)$$

で与えられる. ここで

$$\nu^S(x) = 1 - \phi + \frac{1}{\lambda} S_0(x) \quad (2.26)$$

は並進運動が可能な分子およびクラスターの総数密度である. パラメータ x を高分子の体積分率と結びつける関係式は

$$\frac{\lambda}{n}\phi = S_1(x) \quad (2.27)$$

のような簡単な式になる. これを反応度 α を使って書き直すと

$$\frac{f\lambda}{n}\phi = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \quad (2.28)$$

となる. 高分子の濃度はまとめた変数 $(f\lambda/n)\phi$ という形でのみ現れるので, これを改めて C と書くことにする:

$$C \equiv \frac{f\lambda}{n}\phi \quad (2.29)$$

C は官能基の数で表した高分子の濃度に会合定数をかけたものである. 上式を α について解くと領域 $0 \leq \alpha \leq \alpha^*$ で

$$\alpha = \frac{1}{2C} \left\{ 1 + 2C - \sqrt{1 + 4C} \right\} \quad (2.30)$$

となることがわかる. 反応度 α が高分子濃度 C で表せたので, これをもとにいろんな物理量を直接 C を使って表すことができる.

まず, 自由エネルギー (2.1) は格子セル当たり

$$\frac{\beta\Delta F}{\Omega} = \frac{\phi}{n} \left\{ (f - 2) \ln(1 - \alpha) + \ln \alpha + \frac{1}{2} f \alpha \right\} + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \quad (2.31)$$

となる. これを形式的にフローリ・ハギンスの自由エネルギー

$$\frac{\beta\Delta F}{\Omega} = \frac{\phi}{n} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi(\phi)\phi(1 - \phi) \quad (2.32)$$

の形に書き直したとすると, χ パラメータは濃度に依存する関数 $\chi(\phi) = \chi + \Delta\chi(\phi)$ となり, くり込みの部分 $\Delta\chi$ は

$$\Delta\chi(\phi) = \left[(f - 2) \ln(1 - \alpha) + \ln \alpha + \frac{1}{2} f \alpha - \ln \phi \right] / n(1 - \phi) \quad (2.33)$$

で与えられることがわかる. このようにして, 強い相互作用のある高分子溶液系に対して, 従来から現象論的に議論されてきた χ パラメータの濃度依存性の起源に, ひとつの分子論的な意味づけを与えることができた. 化学ポテンシャルやその他の高次の微係数も, 同様にして反応度 α (従って高分子濃度) で表すことができる. たとえば, 浸透圧圧縮率の逆数は $K_T^{-1} = \phi^2 \sigma(\phi, T)$ の形に整理でき,

$$\sigma(\phi, T) \equiv \frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1 - \phi} - 2\chi \quad (2.34)$$

となる。ここで、 $\kappa(\phi)$ は \bar{l}_w の逆数で

$$\kappa(\phi) = \frac{1 - (f-1)\alpha}{1 + \alpha} = \frac{1}{P_w(\alpha)} \quad (2.35)$$

すなわち、重量平均分子量の逆数である。化学ポテンシャルから 2 相平衡条件、圧縮率からスピノダル条件を導くことができる。

2.1.2 ゾル・ゲル転移

ゾル・ゲル転移の性質を調べるために前章で議論した級数

$$\phi = \sum_{l \geq 1} K_l \phi_1^l \quad (2.36)$$

の収束半径を見出そう。まず、平衡定数 K_l は会合数 $l \rightarrow \infty$ の極限で

$$-\frac{1}{l} \ln K_l \rightarrow -\ln \left(\frac{f}{n} \lambda \right) - (f-1) \ln(f-1) + (f-2) \ln(f-2) \quad (2.37)$$

の有限値をとる。この値は前章の記号を用いると $\delta_\infty - 1$ と書ける。従って収束半径は

$$\phi_1^* = \exp(\delta_\infty - 1)$$

つまり変数 x を用いると

$$x = x^* = (f-2)^{f-2} / (f-1)^{f-1}, \quad (2.38)$$

また、反応度 α を用いると

$$\alpha = \alpha^* = 1/(f-1)$$

となり、予想どおりのゲル化点の条件が得られた。これらの結果を関係 (2.27) に代入すると、ゲル化点での高分子濃度は

$$\frac{\lambda}{n} \phi^* = \frac{f-1}{f(f-2)^2} \quad (2.39)$$

となる。会合定数 λ は温度の関数なので、これは温度・濃度平面上でゾル・ゲル転移の線を与える式である。

2.1.3 ポストゲル領域

ポストゲル領域 ($\phi > \phi^*$ あるいは $\alpha > \alpha^*$) ではゲル部分 w^G が有限値をとるので化学ポテンシャル (2.2) において最後の項も考慮に入れなければならない。ゲル化前領域の化学ポテンシャルと区別を明確にするために、これらの $\Delta\mu$ には * 印を肩に付けて記すことにしよう。

ゲルのネットワーク中の高分子は溶液中の孤立した高分子と平衡状態にあるはずだから、新たに条件

$$\Delta\mu_1^* = \Delta\mu_1^G \quad (2.40)$$

を付加しなければならない。これから

$$\ln x = \delta(\phi) - 1 \quad (2.41)$$

の関係が得られる。つまり、孤立鎖の濃度 x はゲルのネットワークに会合するときの高分子 1 本当たりの結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ と一意的に結びついているのである。高分子の濃度とともにネットワーク中の架橋点の数は増加するから、結合自由エネルギーは、一般には高分子濃度 ϕ の関数となっている。当然ながら $\delta(\phi^*) = \delta_\infty$ を満たしている。

また、与えられた高分子濃度 ϕ のもとでも反応の進行度はゾル部分とゲル部分では異なっている可能性があるので、ゾル部分の反応度 α' とゲル部分の反応度 α'' とを区別して考えよう。溶液全体の反応度 α は

$$\alpha = \alpha' w^S + \alpha'' w^G \quad (2.42)$$

で与えられる。ここで w^S はゾル分率、 w^G はゲル分率である。

ゲル化後の領域ではゾル部分の体積分率は、 α' を用いて

$$\frac{\lambda}{n} \phi^S = S_1(\alpha') \quad (2.43)$$

で表されるので、 α を用いた全体の体積分率 (2.27) と異なることに注意しよう。ゾル部分の割合は

$$w^S = \phi^S / \phi = S_1(\alpha') / S_1(\alpha) \quad (2.44)$$

で与えられる。当然、ゲル部分の割合は

$$w^G = 1 - S_1(\alpha') / S_1(\alpha) \quad (2.45)$$

である。2つの独立な化学ポテンシャルは、式 (2.2) より

$$\frac{\beta \Delta \mu_1^*}{n} = \frac{1 + \ln x}{n} - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + \delta'(\phi)(1 - \phi)\nu^G \quad (2.46a)$$

$$\beta \Delta \mu_0^* = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi\phi^2 - \delta'(\phi)\phi\nu^G \quad (2.46b)$$

となるが、この中の ν^S は並進運動をしているクラスターや分子の総数であるから

$$\nu^S = \frac{1}{\lambda} S_0(\alpha') + 1 - \phi \quad (2.47)$$

のようにゾル部分の α' を用いなければならないことに注意しよう。従って α と α' がゲル化点を境にして滑らかな変化をしていなければ、化学ポテンシャルの濃度微係数で表される物理量には不連続性が表れることになり、ゾル・ゲル転移はエーレンフェストの言う意味での熱力学的な相転移現象となる可能性がある。化学ゲルにおける単なるゲル化現象と、物理ゲルのゾル・ゲル転移との基本的な違いはこのようなクラスターの並進運動の考察から明らかである。

一般にゾル部分とゲル部分とで反応度が異なることから、ゲル化後の領域ではゲル化前の領域で求めた物理量をそのまま延長したものと異なる。たとえば、スピノダル線の解析に表れる関数 $\kappa(\phi)$ はゲル化後の領域では

$$\kappa(\phi) = \frac{d}{d \ln \phi} \left(1 + w^G \frac{d}{d \ln \phi} \right) \ln x(\alpha') \quad (2.48)$$

となるが、濃度微分を実行すると

$$\kappa(\phi) = \left[1 + w^S \left(1 - \frac{P_w(\alpha')}{P_w(\alpha)} \right) \right] \frac{1}{P_w(\alpha)} + w^G \frac{d}{d \ln \phi} \left(\frac{1}{P_w(\alpha)} \right) \quad (2.49)$$

となり、明らかにプリゲル領域の式 (2.35) をそのまま延長したものとは異なる。ポストゲル領域ではネットワークによる浸透圧への寄与が加わり、圧縮率中の $\kappa(\phi)$ は有限クラスターの重量平均会合数の逆数 $P_w(\alpha')^{-1}$ とは異なってくるのである。

さて、それではゾル部分の反応度 α' はどのような条件で決まるのであろうか。この点に関してはこれまでに様々な物理的解釈があり、実験結果との比較検討が行われてきた。その代表的なものは第*章において述べたストックメイヤーの取扱いとフローリの取扱いである。

ストックメイヤーの取扱い これまでゾル中のクラスターに対しては樹木近似法を適用したので、ゲルのネットワーク構造もあくまで樹木構造をとるものと仮定するのがこの解釈である。ネットワークは会合数 $l \rightarrow \infty$ の樹木型クラスターと考えることができるので、その反応度は

$$\alpha'' = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{2(l-1)}{fl} = \frac{2}{f} \quad (2.50)$$

となるはずである。一方、ゾルの反応度は臨界値 $\alpha' = \alpha^* = 1/(f-1)$ に留まるものとする。つまり、溶液に新たに高分子を加えても会合の組み替えが起こり、平均として加えた分子に相当する分がネットワークに組み込まれるだけであると考えるのである。ゾルの体積分率は一定値

$$\phi^S = \phi^* \equiv \frac{n}{\lambda} \cdot \frac{f-1}{f(f-2)^2} \quad (2.51)$$

を取る。同様にして有限クラスターの数密度も一定値 $\nu_p^S = 1/2\lambda f(f-2)$ となる。ゾル部分の数平均会合数は $\bar{l}_n = (f-2)/2(f-1)$ 、重量平均会合数は発散したまま ($\bar{l}_w = \infty$) である。ゲルは常に樹状構造をとるものと仮定しているので、一分子当たりのネットワークへの結合自由エネルギー $\delta(\phi)$ も一定値

$$\delta_\infty \equiv \delta(\phi^*) = 1 + (f-2) \ln(f-2) - (f-1) \ln(f-1) \quad (2.52)$$

に留まる。

溶液全体の反応度 α は

$$\alpha = \alpha^* w^S + \frac{2}{f} w^G \quad (2.53)$$

で与えられるので、この関係をゾル部分の分率 $w^S \equiv \phi^S/\phi$ について解くと

$$w^S = \frac{\alpha - 2/f}{\alpha^* - 2/f} \quad (2.54)$$

となる。これからゲル分率は

$$w^G = \frac{(f-1)\alpha - 1}{1 - 2/f} \quad (2.55)$$

で与えられる。この考え方ではゲル分率はゲル化点から線形に立ち上がり、 $\alpha = 2/f$ で $w^G = 1$ となるので体系中の高分子がすべてゲル部分に属するようになる。

以上の取扱い結果は図 2.1 にまとめて示してある。全濃度 ϕ と反応度 α との関係を表す線

$$\phi = \phi^* \frac{\alpha^* - 2/f}{\alpha - 2/f} \quad (2.56)$$

は、反応度 α が $2/f$ に近づいたときに無限に大きくなり、一方、体積分率は最大値が 1 なので、ストックメイヤーの取扱いでは結局 $\alpha = 1$ に対応する反応終結状態には到達しないことがわかる。

フローリの取扱い これに対してフローリの取扱いでは、ゲル部分のネットワークに限り内部ループの形成を許してよいことにする。まず、体系全体の反応度 α はポストゲルの領域でも高分子濃度と関係式 (2.27)、すなわち

$$C = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \quad (2.57)$$

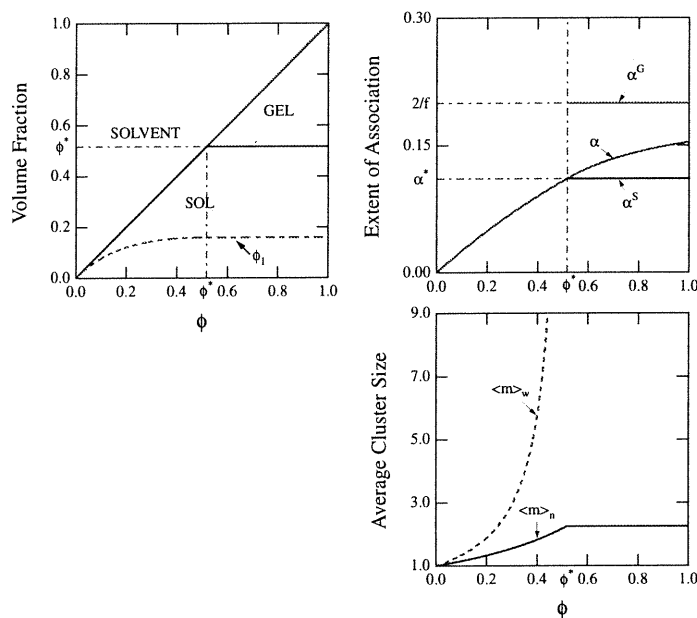


図 2.1: ポストゲル領域に関するストックメイヤーの解釈

によって結びつけられているものとする。するとこの式で決まる $\alpha (> \alpha^*)$ に対して式 (2.21) により未反応高分子濃度 x の値が定まるが、これと同一の値を与える α は他にもうひとつ存在し、その値は α^* より小さい。この2つ目の根（共役根）を α' と書くと、 α' は条件

$$\alpha(1-\alpha)^{f-2} = \alpha'(1-\alpha')^{f-2} \quad (2.58)$$

で見出される。フローリはこの α' がゾル部分の反応度に対応するものと考えた。ゾル中にある高分子の体積分率は式 (2.43) により定まるので、

$$w^S = S_1(\alpha')/S_1(\alpha) = \alpha'(1-\alpha)^2/\alpha(1-\alpha')^2 \quad (2.59)$$

となる。ゲル部分の割合は $w^G = 1 - w^S$ である。高分子の体積分率は $\phi \leq 1$ でなければならないので、反応度 α にも上限があり反応終結状態 ($\alpha = 1$) に達しないのはストックメイヤーの取扱いと同様である。図 2.2 にフローリの考え方のまとめを示す。

また、条件 (2.42) からゲル中の反応度は

$$\alpha'' = \frac{\alpha S_1(\alpha) - \alpha' S_1(\alpha')}{S_1(\alpha) - S_1(\alpha')} \quad (2.60)$$

で与えられることがわかる。これは $2/f$ より大きい値をとるので、ゲルは樹状構造より進んだ反応度をもつ構造、すなわち 内部にループを持つような構造を取っている ことがわかる。

次にネットワークへの結合自由エネルギーを求めよう。関係 (2.57) を α について解くと、ポストゲル領域でも式 (2.30) が成立するが、これを式 (2.21) に代入して x を求め、さらに平衡条件 (2.41) に代入すると

$$\delta(C) = 1 - (f-1) \ln C + f \ln \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{1+4C} - 1 \right) \right] \quad (2.61)$$

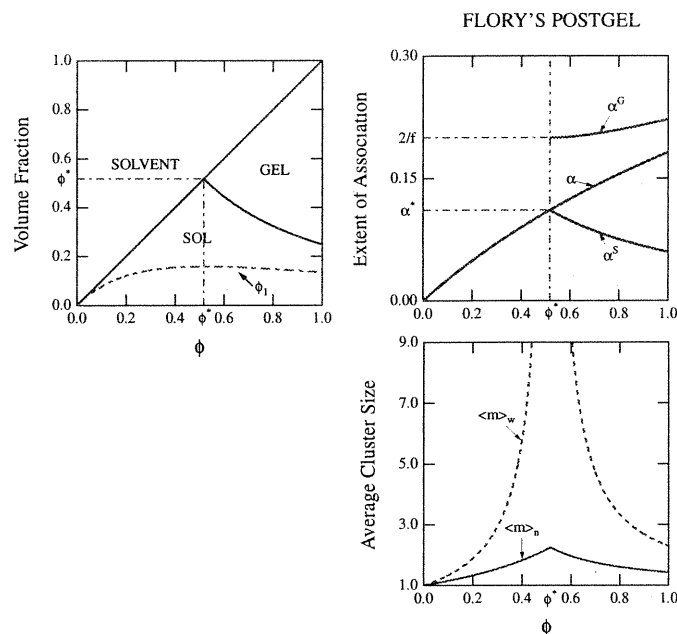


図 2.2: ポストゲル領域に関するフローリの解釈

となることがわかる。これは濃度 C について単調減少（絶対値で増大）の関数であるから、高分子濃度の増加にともなって、高分子はより強くネットワークに結合されていくことがわかる。図 2.3 に 2 つの取扱いにおける結合自由エネルギーの変化を示す。 $C^* = (f-1)/(f-2)^2$ はゲル化点の濃度 $C_{\max} = f\lambda/n$ は最大濃度 $\phi = 1$ に対応する C である。

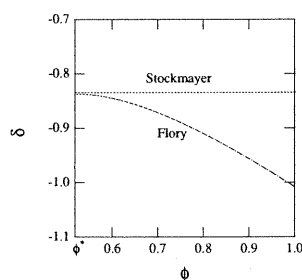


図 2.3: 濃度の関数としての結合自由エネルギー（ポストゲル領域）

2.2 可逆ゲルの相図

以上の溶液論をもとにゾル・ゲル転移線、バイノダル線、スピノダル線に注目して相図を導出しよう。図 2.4 に 2 つの考え方で求めた相図の理論計算の比較を示す。この例のようにフローリの考え方ではゲル領域に臨界相溶点が登場する可能性があり、ゲル-ゲルの 2 相分離が予測される。これはストックメイヤーの考え方では出てこなかった結果なので、ゲル領域内での相分離の可能性を実験的に調べることで、どちらの考え方がより現実に近いと判断できるだろう。

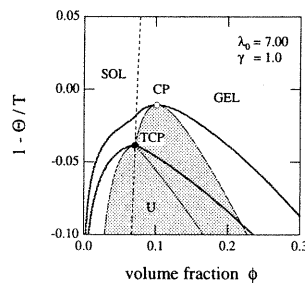


図 2.4: フローリとストックメイヤーの取扱いによる相図の比較. フローリの取扱いでは希薄ゲルと濃厚ゲルの2相分離が予測される.

図 2.5 には会合定数のエントロピー部分 λ_0 を変化させたときに, 2 相分離領域とゲル領域が相互にどのような変化をするかを示してある. 点線がゾル・ゲル転移の線, 実線が2相共存線(外側)とスピノダル線(内側)である. 2つの間の準安定領域は横線で印をつけてある. 異なる会合定数 λ_0 について3つの典型的なケースがある. 会合定数と χ -パラメータの相対的な大きさにより, 相図の上でゲル化と相分離が競合する様子がわかる.

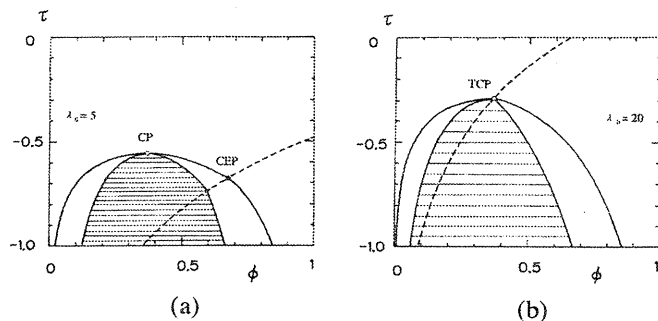


図 2.5: ゾルゲル転移と相分離の競合する相図 (a) 臨界端点型 (b) 三重臨界点型

まず, λ_0 の小さい図 (a) ではゾル・ゲル転移の線が共存線の右肩で交差する. このように連続的相転移の線が一次相転移(不連続)と交差して消える点は臨界端点 (critical endpoint CEP) とよばれる. 2 相分離領域 (MG) の頂点には臨界点 (CP) がある.

つぎに, 少し大きな λ_0 では, 図 (b) のように交点が持ち上がり尖ってくる. この点は連続転移の線が一次転移の線に移り変わる点で, 三重臨界点 (tricritical point TCP) と呼ばれる. 臨界点はまだ残っている. この場合には連結線 S_1S_2G で示す温度では, 低濃度ゾル (S_1), 高濃度ゾル (S_2), ゲル (G) の3相平衡が実現される. Gibbs の相律によると2成分系の3相平衡は熱力学的自由度 $2 - 3 + 2 = 1$ であるが, 非圧縮液体なので圧力変数がなく, その分を差し引くと0になる. つまり3相平衡は相図上の1点で可能である. この点の温度が上記連結線の温度に対応する.

最後に, 大きな λ_0 では TCP がずっと高温に持ち上がり, CP が消失する (図 (c)).

以上で2つの異なる相転移の干渉のしかたの類型を網羅した. このうちのいくつかはすでに観測されている. 図 2.6 にはポリスチレン/2 硫化炭素溶液の相図の実験データと理論とを比較検討した結果を示してある. これは図 2.5(b) の TCP の場合に対応しているが, もう少し小さな分子量の

ポリスチレンでは (a) の CEP に対応する相図も観測されている。ポリスチレン架橋の分子機構はまだ完全には解明されていない。微結晶形成による架橋説と、溶媒分子が特異相互作用によりポリスチレンのモノマーと複合体をつくり架橋にたずさわるという説がある。ここでは前者を仮定して会合基の数は高分子の分子量に比例すると仮定した。この図で測定された3つの分子量のサンプルでは、3重臨界点のタイプになっている。分子量の増加とともにゾル・ゲル転移線は高温低濃度の方にシフトする。

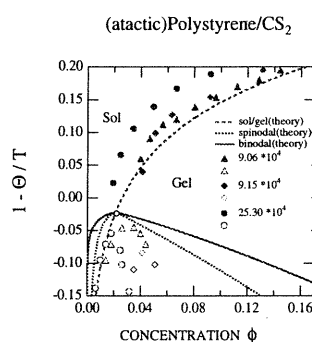


図 2.6: アタクチックポリスチレン/2 硫化炭素溶液のゲル化と相分離が競合する相図。縦軸はテータ温度 (Θ) を基準にとった温度。横軸は高分子の体積分率。3 種の分子量でゲル化点 (黒塗りの記号) と曇り点 (中空の記号) を測定。3 種の線は理論計算。実線はバイノダル線, 点線はスピノダル線, 破線はゾル・ゲル転移線。理論計算は分子量 9.06×10^4 のデータにフィットさせた。

2.3 多重架橋可逆ゲル

2.3.1 多重架橋

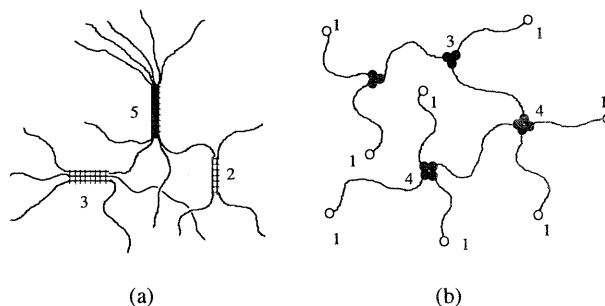


図 2.7: 多重架橋の例 (a) 微結晶形成による束状ミセル (b) 両末端会合基 (電気双極子や疎水性短鎖など) の凝集体。図中の数字は架橋点の多重度を表す。

これまでは架橋が会合基の対結合により形成される場合を考察した。しかし、現実の物理ゲルでは、ほとんどの場合3個以上の会合基の凝集により架橋構造が形成される。たとえば、高分子の結晶性セグメントによる架橋では、微結晶生成により鎖が束ねられる (図 2.7(a))。全体としては微結晶の間を高分子鎖がつなぐ房状ミセル構造をもつ。微結晶が安定に存在するためには臨界核以上

の大きさがなければならないから、架橋領域のサイズには下限がある。また、内部の結晶構造はバルクの結晶構造とは異なる可能性がある。結晶性高分子が折り畳み鎖結晶に成長するか、途中でミセル状ゲルにとどまるかは、溶媒の存在や過冷却度に依存する。大きな過冷却度ではゲルになりやすい。このようなゲルの架橋領域の微結晶の臨界核は小さく、低い温度で融解する。

双極子モーメントをもつ側鎖基は、静電力により凝集する。高分子が鎖上で適当な間隔をあけて側鎖基をもつと、静電凝集により架橋されたゲルが形成される。凝集体であるマルチプレットのまわりには鎖がつまった構造になるので、ある限界で飽和し架橋点の多重度 k には上限がある。とくに両末端にのみ会合基をもつような高分子では、分子量や多重度、結合の寿命などがあらかじめわかっているので、熱可逆性ゲルのモデル体系とみなせる。中性鎖の両末端にイオン双極子のついたテレケリックスと呼ばれるイオノマーはこの例である（図 2.7(b)）。ABA 型のトリブロック共重合体も同様である。水溶性高分子の両末端を短い疎水基（アルキル鎖やフッ化水素鎖）で修飾したテレケリック会合高分子は、疎水基の凝集により形成されたミセルが架橋点の役割をするようなネットワークを形成する。この場合、ミセルの会合数が架橋多重度に対応する。鎖に沿って周期的に、あるいはランダムに疎水基を有するような会合高分子では、分子内ミセル形成と分子間の架橋構造が競合して、複雑ではあるが興味深いゲル化現象が見られる。

2.3.2 会合クラスターのタイプ

このような複雑な架橋構造を持つゾル・ゲル転移の性質を調べるために、本節ではこれまでの対結合ゲルを多重結合ゲルに一般化することを考える。まず、会合基をもつ高分子を図 2.8 のような記号で表そう。

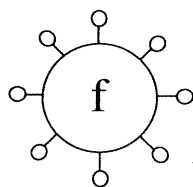


図 2.8: 多官能性分子 A_f の記号表示

ここでは一般的に、いろいろな数 $f = 1, 2, 3, \dots$ の会合基をもつ高分子の混合溶液を考えることにしよう。このような多分散のモデル溶液を考えるのは、問題を複雑に設定しているのではなく、天然高分子の会合現象を考えるとときにしばしば本質的な意味をもつからなのである。たとえば、もともと非会合性の高分子が温度変化や pH 変化などにより励起され、一部のモノマー単位や側鎖基などが活性をもつようになり、これが前提となってゲル化が進行するような場合、活性状態にある会合基の数は必然的に多分散になるはずである。高分子のコンホメーション変化と結びついたゲル化現象は、ほとんどこの範疇に属するといっていよう。

さて、体系中に存在する f 官能性の一次高分子（これを簡単に f 高分子と呼ぼう）の重合度を n_f 、その総数を N_f とする。体系中の官能基の総数は $\sum f N_f$ 個であるので、1 格子セル当たり換算した官能基の数濃度は $\psi \equiv \sum f N_f / \Omega$ となる。また、 f 高分子の体積分率は $\phi_f = n_f N_f / \Omega$ 、数濃度は $\nu_f = N_f / \Omega$ で与えられる。

次に官能基の分布関数 w_f を、すべての官能基のうち f 高分子に属している会合基の割合

$$w_f = f N_f / \sum f N_f \quad (2.62)$$

によって定義しよう。数平均の官能数は

$$f_n = \sum f N_f / \sum N_f \quad (2.63)$$

で、重量平均の官能数は

$$f_w = \sum f w_f = \sum f^2 N_f / \sum f N_f \quad (2.64)$$

で与えられる。これらの一次高分子が溶媒中で形成するクラスターを特徴づけるために、2つの整数のセット $(j; l)$ を導入しよう。 $j = (j_1, j_2, j_3, \dots)$ は架橋点に関する指標で、多重度が $k (= 1, 2, \dots)$ であるような架橋点がこのクラスターの中に j_k 個あることを示している。とくに指数 $k = 1$ は未反応の会合基であることを表している。また、 $l \equiv (l_1, l_2, l_3, \dots)$ は f 高分子を $l_f (f = 1, 2, 3, \dots)$ 個含んでいることを表している。クラスターに含まれる一次高分子の総数は $l \equiv \sum l_f$ である。図 2.9 にはクラスターの例を指標とともに示してある。

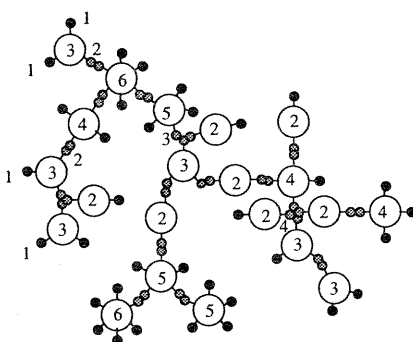


図 2.9: 多重架橋によるクラスター。クラスターの型は2つのベクトル $j = (j_1, j_2, \dots)$ と $l = (l_1, l_2, \dots)$ で特徴づけられる。

さて、溶液全体が会合平衡状態になっているとき、 $(j; l)$ -クラスターの数 $N(j; l)$ 個できているとする。 $(j; l)$ -クラスターの数濃度は $\nu(j; l) = N(j; l)/\Omega$ 、その体積分率は $\phi(j; l) = (\sum n_f l_f) \nu(j; l)$ となる。クラスター全体の体積分率は

$$\phi^S = \sum_{j, l} \phi(j; l) \quad (2.65)$$

である。プリゲル領域ではゾルの体積分率は高分子全体の体積分率に等しいはずであるから

$$\phi^S = \phi \quad (2.66)$$

となる。しかし、ポストゲル領域では、有限サイズのクラスターのほかに高分子のネットワーク（無限大のクラスターと考えられる）が存在する。この部分は和 (2.65) に含まれていない。そこで、このネットワークにつながっている f 高分子の数を N_f^G 、その数密度を ν_f^G 、体積分率を $\phi_f^G = n_f \nu_f^G$ と書くことにすると、溶液中のゲルの体積分率は $\phi^G = \sum \phi_f^G$ となり、高分子全体はゲル部分とゾル部分に分かれる：

$$\phi^S + \phi^G = \phi \quad (2.67)$$

高分子全体に対するゲルの割合（ゲル分率）は

$$w^G = \phi^G / \phi \quad (2.68)$$

である。同様にゾル分率は

$$w^S \equiv 1 - w^G = \phi^S / \phi \quad (2.69)$$

で与えられる。対結合ゲルに対して行った考察を多重結合ゲルに対して繰り返すと、基準状態からはかった実際の溶液状態の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta F}{\Omega} = & \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{j,l} \nu(j;l) [\Delta(j;l) + \ln \phi(j;l)] \\ & + \chi \phi_0 \phi + \sum_f \nu_f^G \delta_f \end{aligned} \quad (2.70)$$

で与えられることがわかる。ここで $\Delta(j;l)$ は孤立した一次高分子からひとつの $(j;l)$ -クラスターをつくる時に必要な自由エネルギーで

$$\Delta(j;l) \equiv \beta \left\{ \mu^\circ(j;l) - \sum_f l_f \mu^\circ(j_{0f}; l_{0f}) \right\} \quad (2.71)$$

と書くことができる。 $\mu^\circ(j;l)$ は溶媒と混合する前の仮想的な状態のクラスターの内部自由エネルギーで、とくにタイプ $(j_{0f}; l_{0f})$ は孤立した f 高分子のことを表している。すなわち $l_{0f} \equiv (0, 0, \dots, 1, \dots)$ (第 f 成分のみが 1 であとは 0), $j_{0f} \equiv (1, 0, 0, \dots)$ である。また、 δ_f は孤立した 1 本の f 高分子を、ゲルのネットワークに結合したときに得る自由エネルギーである。

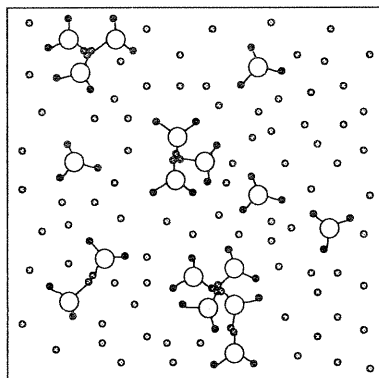


図 2.10: 多重架橋体が形成される場合の溶液

2.3.3 クラスターの分布

自由エネルギーが導入されたので、これをクラスターの分布 $\phi(j;l)$ で変分して最小化し、もっとも確からしいクラスター分布を求めよう。この条件は直接微分しても求まるが、クラスターが反応平衡にあると考え、対応する化学ポテンシャルにつりあいの条件

$$\Delta\mu(j;l) = \sum_f l_f \Delta\mu(j_{0f}; l_{0f}) \quad (2.72)$$

を課しても同じ結果になる。化学ポテンシャルは定義にしたがって自由エネルギーを機械的に微分することによって導かれる（[問題] 参照）。多重平衡条件によりクラスターの体積分率は、溶液

中で孤立している一次高分子鎖の体積分率を用いて

$$\phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = K(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \prod_f \phi(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f})^{l_f} \quad (2.73)$$

のような簡単な形にまとめて書ける。ここで $K(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は会合の反応定数で、結合自由エネルギー (2.71) と関係

$$K(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \exp[l - 1 - \Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l})] \quad (2.74)$$

で結ばれている。

同様なつりあい条件を、一次高分子が溶液中で孤立している状態と、ゲルのネットワークに結合している状態とのあいだに課すと、条件

$$\Delta\mu_f^G = \Delta\mu(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) \quad (2.75)$$

となるが、これから孤立分子の体積分率が、ゲルへの結合エネルギー δ_f を用いて

$$\phi(\mathbf{j}_{0f}; \mathbf{l}_{0f}) = e^{\delta_f - 1} \quad (2.76)$$

のように表せることがわかる。以上の結果は、対結合の場合を多重結合に拡張したものになっている。

〔問題〕 自由エネルギー (2.70) を微分することにより、化学ポテンシャルが以下のようになることを示せ。

($\mathbf{j}; \mathbf{l}$) クラスターについては

$$\beta\Delta\mu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = 1 + \Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \ln \phi(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \left(\sum n_f l_f \right) \{ -\nu^S + \chi\phi_0^2 - \sum d_f^G \phi_f \} + \sum n_f l_f d_f^G$$

溶媒分子については

$$\beta\Delta\mu_0 = 1 + \ln \phi_0 - \nu^S + \chi\phi^2 - \sum d_f^G \phi_f$$

ゲル中の f 分子に対しては

$$\beta\Delta\mu_f^G = \delta_f + n_f \{ -\nu^S + \chi\phi_0^2 - \sum d_f^G \phi_f + d_f^G \}$$

となる。ここで ν^S , d_f^G はそれぞれ

$$\nu^S \equiv 1 - \phi + \sum \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l})$$

$$d_f^G \equiv \sum_g \frac{\partial \delta_g}{\partial \phi_f} \nu_g^G$$

で定義されている。前章と同様に、 ν^S は並進自由度を持つ分子とクラスターの総数を表している。

反応定数を具体的な形で求めるために、いつものように反応の自由エネルギーを組み合わせの数による部分と、コンフォメーションの制限からくる部分とに分離する：

$$\Delta(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) + \Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) \quad (2.77)$$

福井・山邊の多重架橋ゲル化の理論によると、一次分子を樹状に結合してタイプ ($\mathbf{j}; \mathbf{l}$) のクラスターをつくる方法の数は

$$\omega(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \psi \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_k \left(\frac{p_k^{j_k}}{j_k!} \right) \prod_f \left(\frac{w_f^{l_f}}{l_f!} \right) \quad (2.78)$$

で与えられる。ここで p_k は任意に選んだ会合基がサイズ k の会合体（架橋点）に属している確率である。第*章においては仮想的な架橋分子を導入することにより、同一の分布関数を導いた。樹状近似ではクラスター中の分子の数と架橋点の数の間に2つの基本的な関係式

$$\sum (k-1)j_k = \sum l_f - 1 \quad (2.79a)$$

$$\sum k j_k = \sum f l_f \quad (2.79b)$$

がある。2番目の関係を用いると結合前後の差 $\Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ は

$$\begin{aligned} e^{-\Delta_{\text{comb}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})} &\equiv \frac{\omega(\mathbf{j}; \mathbf{l})}{\prod \omega(\mathbf{j}_0 f : \mathbf{l}_0 f)} \\ &= \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_k \left\{ \frac{1}{j_k!} \left(\frac{p_k}{p_1^k} \right)^{j_k} \right\} \prod_f \left(\frac{f l_f}{l_f!} \right) \psi^{-\sum l_f + 1} \end{aligned} \quad (2.80)$$

となることがわかる。

次にコンフォメーションのエントロピーについては解配向のエントロピー S_{dis} を用いることにする。クラスター $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ に対しては

$$S_{\text{dis}}(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = k_B \ln \left[\frac{(\sum n_f l_f) z (z-1)^{\sum n_f l_f - 2}}{\sigma(\mathbf{j}; \mathbf{l}) e^{\sum l_f - 1}} \right] \quad (2.81)$$

である。ここで $\sigma(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ はクラスターの対称数であるが、対称なクラスターが生成される確率は非常に小さいので、実際上はこの因子は1と考えてよい。これより $\Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ を計算すると、

$$e^{-\Delta_{\text{conf}}(\mathbf{j}; \mathbf{l})} = \frac{\sum n_f l_f}{\prod_f n_f^{l_f}} \left\{ \frac{\sigma}{ze} (z-1)^2 \right\}^{\sum l_f - 1} \quad (2.82)$$

となる。会合基が多重度 k の架橋点に属する確率 p_k は、ひとつの架橋点が生成・消滅の平衡状態になっていることから次のような関係式をみだすことが導出される。全官能基の濃度は ψ で与えられるから k 架橋点中にある会合基の濃度は ψp_k 、また、未反応会合基の濃度は ψp_1 である。架橋形成に関する平衡条件は

$$\psi p_k = K_k (\psi p_1)^k \quad (2.83)$$

のように表せる。ここで K_k は架橋形成の平衡定数である。会合基1個当たりの結合自由エネルギーは Δf_0 であったから、会合定数 $\lambda = e^{-\beta \Delta f_0}$ を用いると平衡定数は

$$K_k = \gamma_k \lambda^{k-1} \quad (2.84)$$

のような形に表せるであろう。ここで係数 γ_k は架橋点が有限の大きさであるためその表面の存在による自由エネルギーへの付加項の効果を表している。まとめると

$$\lambda \psi p_k = \gamma_k (\lambda \psi p_1)^k \quad (2.85)$$

となる。以上の結果を反応定数に代入し、恒等式 $\sum (k-1)j_k = \sum l_f - 1$ を使うと、会合体の分布関数は（体積分率のかわりに単位セル当たりのタイプ $(\mathbf{j}; \mathbf{l})$ のクラスターの数濃度で表すと）

$$\lambda \nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \left(\sum j_k - 1 \right)! \left(\sum l_f - 1 \right)! \prod_f \left(\frac{x_f^{l_f}}{l_f!} \right) \prod_k \left(\frac{\gamma_k^{j_k}}{j_k!} \right) \quad (2.86)$$

となる。ここで、

$$x_f \equiv f\lambda\nu(j_{0f}; l_{0f}) \quad (2.87)$$

は未反応で残っている f 官能性一次高分子の濃度（に $f\lambda$ をかけたもの）である。

また、定数 $\sigma(z-1)^2\lambda/z$ を改めて λ と書いた。関係式 (2.85) では $\lambda\psi p_1$ が一体となって出てくるので、これを z と定義しよう：

$$z \equiv \lambda\psi p_1 \quad (2.88)$$

z は溶液中で未反応で残っている会合基の数濃度を会合定数 λ でスケールしたものである。式 (2.85) で k について和をとると、規格化の条件 $\sum p_k = 1$ より、パラメータ z と会合基濃度 ψ とを結びつける基本的な関係

$$\lambda\psi \equiv zu(z) \quad (2.89)$$

が得られる。ここで架橋構造を反映した関数 $u(z)$ は

$$u(z) \equiv \sum_{k \geq 1} \gamma_k z^{k-1} \quad (2.90)$$

で定義されている。高分子の全濃度 ψ （あるいは ϕ ）が与えられれば、関係式 (2.89) を z について解いて未反応基の濃度が求められる。この条件は

$$p_1 u(z) = 1$$

とも書ける。反応度 α は確率 p_k と

$$p_1 = 1 - \alpha \quad (\text{未反応の確率}) \quad (2.91)$$

あるいは

$$\sum_{k \geq 2} p_k = \alpha \quad (\text{反応している確率}) \quad (2.92)$$

のような関係式で結びついているので、

$$\alpha = 1 - 1/u(z) \quad (2.93)$$

のように表すことができる。また、 f 官能性の未反応分子濃度 x_f は定義式 (2.87) より

$$x_f = (\lambda\psi) w_f p_1^f \quad (2.94)$$

であるが、パラメータ z で表すと

$$x_f = w_f \frac{z}{u(z)^{f-1}} \quad (2.95)$$

となる。 z は濃度の関数として定まっているので、 α や x_f も z を代入することにより、濃度の関数として求めることができる。

2.3.4 平均分子量とゲル化点の条件

会合体の分布関数 $\nu(j; l)$ を用いて平均分子量を求めよう。まず、

$$D_n \equiv \sum \left(\sum n_f l_f \right) \nu(j; l) / \sum \nu(j; l) \quad (2.96)$$

で定義される数平均分子量は

$$D_n = R / \left(\frac{1}{f_n} + \frac{1}{\mu_n} - 1 \right) \quad (2.97)$$

である。ここで μ_n は数平均された架橋多重度で

$$\mu_n \equiv \left(\sum \frac{p_k}{k} \right)^{-1} \quad (2.98)$$

で定義される。 p_k に対する式 (2.85) を代入して、 ψ と z との関係を用いると

$$\mu_n = u(z)/I(z) \quad (2.99)$$

となる。関数 $I(z)$ は $u(z)$ の積分平均

$$I(z) \equiv \frac{1}{z} \int_0^z u(z) dz \quad (2.100)$$

である。

次に、

$$D_w \equiv \sum \left(\sum n_f l_f \right)^2 \nu(j; 1) / \sum \left(\sum n_f l_f \right) \nu(j; 1) \quad (2.101)$$

で定義される重量平均分子量については、

$$D_w = R / \left(\frac{1}{f_w} + \frac{1}{\mu_w} - 1 \right) \quad (2.102)$$

となる。今度は重量平均された架橋多重度

$$\mu_w \equiv \sum k p_k \quad (2.103)$$

が現れる。 μ_n と同様な計算で μ_w は

$$\mu_w = 1 + \frac{z u'(z)}{u(z)} \quad (2.104)$$

となることが示される。

以上の結果により重量平均分子量の発散する点として定義されるゲル化点は、条件

$$(f_w - 1)(\mu_w - 1) = 1 \quad (2.105)$$

によって定まることがわかる。これは多分散系の対結合に対する条件 (*) を多重結合に一般化したものである。パラメータ z を使って書くと

$$(f_w - 1) \frac{z u'(z)}{u(z)} = 1 \quad (2.106)$$

となるが、 z を高分子濃度と結びつける関係 (2.89) と連立させると温度-濃度相図上でゾル・ゲル転移線を与える条件になる。

2.3.5 化学ポテンシャルと浸透圧

反応平衡条件を代入して得られる化学ポテンシャルをここでまとめておこう。溶媒分子については

$$\beta \Delta \mu_0 = 1 + \ln(1 - \phi) - \nu^S + \chi \phi^2 - \left(\sum \delta'_f(\phi) \nu_f^G \right) \phi \quad (2.107)$$

f 官能性分子については、モノマー当たり

$$\beta \Delta \mu_f / n_f = (1 + \ln x_f) / n_f - \nu^S + \chi(1 - \phi)^2 + \left(\sum \delta'_f(\phi) \nu_f^G \right) (1 - \phi) \quad (2.108)$$

となる。ここで ν^S はゾル部分に存在する有限サイズのクラスターの数と溶媒分子の数との和

$$\nu^S = 1 - \phi + \frac{z}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{f_n} - 1 \right) u(z) + I(z) \right\} \quad (2.109)$$

で、体系中で混合エントロピーに寄与する並進運動可能な単位の総数と一致する。未反応分子の濃度 x_f は式 (2.95) を用いて z で表せるので、以上の結果では化学ポテンシャルを熱力学変数 ϕ と T で表せたことになっている。これらの化学ポテンシャルから溶液の静的な性質はすべて導出される。

浸透圧 たとえばプリゲル領域で浸透圧 π を調べてみよう。熱力学の関係式 $\pi a^3 = -\Delta \mu_0$ により浸透圧は溶媒の化学ポテンシャルの符号を変えたものと本質的に同一であるので、式 (2.107) で与えられる。これをプリゲル領域で濃度 ϕ のべき級数で展開するビリアル展開式を求める。手順は、関係式 (2.89)、即ち

$$\lambda \psi = \sum_{k \geq 1} \gamma_k z^k \quad (2.110)$$

を逆に z について濃度 ϕ のべき級数の形で解き、浸透圧中に現れる

$$\int_0^z u(z) dz = \sum_{k \geq 1} \frac{\gamma_k}{k} z^k \quad (2.111)$$

に代入するのである。係数 γ_k をクラスター積分 b_k に k をかけたものに対応させると、これは不完全気体のクラスター展開で行う操作と数学的に同一である。そこで γ_k/k に対応する既約クラスター積分を β_k と書くことにすると、

$$\int_0^z u(z) dz = \lambda \psi \cdot \left\{ 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k (\lambda \psi)^k \right\} \quad (2.112)$$

という一般的な結果が得られる。具体的に最初の3つの係数 β_k は

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \gamma_2, & \beta_2 &= \gamma_3 - \frac{1}{2} \gamma_2^2 \\ \beta_3 &= 4 \left(\frac{1}{6} \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 + \frac{7}{6} \gamma_2^3 \right) \end{aligned} \quad (2.113)$$

のように γ_k で表せる。浸透圧は

$$\begin{aligned} \pi \beta a^3 &= \frac{\phi}{R f_n} + \left(\frac{1}{2} - \chi - \frac{\lambda}{2 R^2} \beta_1 \right) \phi^2 \\ &+ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n} \left\{ 1 - \frac{(n-1) \beta_{n-1}}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{R} \right)^n \right\} \phi^n \end{aligned} \quad (2.114)$$

となる。第1項は多分散系のファン・ホッフの法則を表し、第2項に対応する第2ビリアル係数は

$$A_2 = \frac{1}{2} - \chi - \frac{\lambda}{2 R^2} \gamma_2 \quad (2.115)$$

となり、2体の会合相互作用の効果に比例して減少していることがわかる。減少するのは分子の会合が引力によって起こるからである。

ギブス行列 次に溶液の熱力学的な安定性を調べるときに必要なギブス行列を求めておこう。ギブス・デューエムの関係より、成分 $0, f = 1, 2, \dots$ の化学ポテンシャルのうちひとつだけは独立でなく他のもので表せる。ここでは基準値を溶媒分子の化学ポテンシャルに定めることとし、溶質に対しては溶媒との差 $\beta(\Delta\mu_f - \Delta\mu_0)$ を考えることにする。これを成分 g の組成で微分したものを

$$G_{fg} \equiv \frac{\partial\beta(\Delta\mu_f - \Delta\mu_0)}{\partial\phi_g} \quad (2.116)$$

とすると、これは体系の安定性を調べるためのギブス行列要素である。具体的には

$$G_{fg} = \frac{1}{n_f} \frac{\partial}{\partial\phi_g} \sum_h \left(\delta_{fh} + \phi_h^G \frac{\partial}{\partial\phi_f} \right) \ln x_h + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (2.117)$$

となる。これらの微係数を行列とみなしたとき、その行列が正定値行列であることが体系が安定に存在できるための必要条件である。とくに一成分 f のみの場合は $\phi_f = \phi$ と書くことにして

$$G = \frac{\kappa(\phi)}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \quad (2.118)$$

という結果を得る。ここで

$$\kappa(\phi) = \frac{\partial}{\partial \ln \phi} \left(1 + w^G \frac{\partial}{\partial \ln \phi} \right) \ln x \quad (2.119)$$

である。これは前節で導いた一般的な結果 (2.48) と一致する。

2.3.6 固定多重度モデル

架橋多重度 k は一般的には架橋点ごとに異なる値を持ち、会合相互作用が与えられると熱力学的な条件によりその最確分布が自然に定まる性質のものである。たとえば部分的に疎水化された水溶性会合高分子では、疎水部の鎖長 ζ を変化させることにより架橋点の会合数 (多重度) をコントロールすることができる。しかし、この節では理想的な極限のモデルとして架橋多重度が一つの値 s に限られているような仮想的体系を調べることにする。簡単化するため f 官能性の単分散一次分子を考える。変数 k は $k = 1$ (未反応) と $k = s$ (反応) の2値のみをとる。明らかに、 $u(z) = 1 + z^{s-1}$ である。

クラスターを特徴づける指標は $\mathbf{j} = (j_1, j_s)$, $\mathbf{l} = (0 \dots l \dots)$ (f 番目のみが l で他は 0) である。 s 重架橋樹木クラスターに対する関係 $l = (s-1)j_s + 1$ と $j_1 + j_s = (f-1)l + 1$ とを用いると、 j_1, j_s は

$$j_1 = \frac{[(f-1)(s-1) - 1]l + s}{s-1} \quad (2.120a)$$

$$j_s = \frac{l-1}{s-1} \quad (2.120b)$$

のように表せる。クラスター分布 (2.86) にこれらを代入して

$$\lambda(T)\nu(\mathbf{j}; \mathbf{l}) = \frac{(f's'j + f')!}{(s'j + 1)j!(f's'j + f - j)!} x^{s'j+1} \quad (2.121)$$

を得る．ここで $f' \equiv f-1$, $s' \equiv s-1$ などの略記号を用いた．とくに $s=2$ の場合には，右辺の係数はストックメイヤーの組み合わせ因子 ω_l に帰着する．体系中の官能基の反応度 α を以前と同様に式 (2.21) で定義すると， s 重架橋に対するクラスター分布の最初の3つのモーメントは

$$S_0(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}(1 - f\alpha s'/s)}{f(1 - \alpha)^{s/s'}} \quad (2.122a)$$

$$S_1(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}}{f(1 - \alpha)^{s/s'}} \quad (2.122b)$$

$$S_2(\alpha) = \frac{\alpha^{1/s'}(1 + s'\alpha)}{f(1 - \alpha)^{s/s'}(1 - f's'\alpha)} \quad (2.122c)$$

となる．これら是对結合の場合のモーメントの結果を一般の s に拡張したものになっている．

2.3.7 ゴル・ゲル転移線と相図の導出

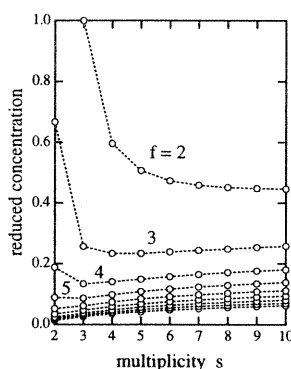


図 2.11: ゲル化濃度の多重度依存性

単分散 f 高分子に対する固定多重度モデルに対し，ゲル化点の条件 (2.106) より転移線を具体的に求めると，ゲル化点での高分子の体積分率 ϕ^* と温度 T との関係は

$$\lambda(T)\phi^*/n = (f-1)(s-1)/f[(f-1)(s-1)-1]^{s/(s-1)} \quad (2.123)$$

のような形になる．この結果を図 2.11 に示す．与えられた官能数 f に対して左辺の（会合定数でスケールされた）高分子濃度を，多重度 s の関数としてプロットしてある．官能数が 2 の場合は特殊なふるまいをし，多重度の増加とともにゲル化濃度が減少するので，ゲル化がおこりやすくなる．とくに $s=2$ では直鎖状の会合しかおこらないので，ゲル化の濃度は無限大になっている．これとは対照的に，官能数 $f=2, 3, 4$ の場合にはゲル化が最もおこりやすい多重度が存在する．また，5 以上の官能数では多重度の増加とともにゲル化がおこりにくくなる．このような結果になったのは多重度を厳格にひとつの値に固定したからで，上限と下限を定めたある範囲の値を許すと一般的には多重度とともにゲル化がおこりにくくなることが確認できる．しかし，いずれの場合も同一の会合定数 $\lambda(T)$ に対しても多重度 k に依存して転移線がシフトするので，この事実を利用して転移線の測定から多重度を推測できるのである．このような推定法は，以下の架橋構造の解析の節で述べることにする．

2.3.8 ポストゲル領域

化学ポテンシャルが導かれているので、2相平衡領域や不安定領域を温度-濃度平面上で求めることができる。また、ゲル化の条件 (2.123) によって、相図にゾル・ゲル転移線を加えることができる。これまで有限クラスターは樹木状の形態をとると仮定してすべての結果を導いた。しかし、ネットワーク（無限クラスター）が形成されているポストゲル領域では、前節での対結合の取扱いと同様に2通りの考え方ができるであろう。すなわち、

- (ストックメイヤーの考え方) ネットワークもあくまで樹木状で、自己ループ形成はないものと仮定する
- (フローリの考え方) ネットワークに限って自己ループの形成を許す

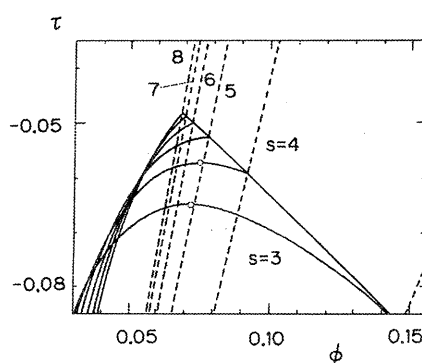


図 2.12: 多重架橋によるゲルの相図. ゾル・ゲル転移と相分離が共存する. 高分子は2官能性のテレケリック会合高分子（両末端に疎水基をもつ水溶性高分子）($n = 100, \lambda_0 = 10$)で、架橋多重度（疎水基のつくるミセルの会合数）を3から8まで変えて理論計算を行い相図のシフトを調べた. CPは臨界点, CEPは臨界端点, TCPは3重臨界点. 多重度とともにゲル化し易くなっている.

ストックメイヤーの考え方ではポストゲル領域でゾル部分の反応度 α が温度や濃度の変化によらず一定の臨界値 α^* に保たれると仮定する. 図 2.12 にストックメイヤーの考え方で導いた相図を示す. 固定多重度モデルで、官能数が $f = 2$ の場合に多重度 s を変化させてスピノダル線（実線）とゾル・ゲル転移線（点線）を描いてある. 図では $n = 100, \lambda_0 = 10$ と固定してある. $f = 2$ であるので、多重度の増加とともにゾル・ゲル転移線が高温低濃度領域にシフトすることがわかる. 白丸の点は臨界相溶点で $s = 3, 4$ の場合にゾル領域に存在するが、 s が5以上ではゾル・ゲル転移線とスピノダル線との交点（これは3重臨界点である）が存在するだけで、臨界相溶点は消失する. すなわち、小さな s ではゾル-ゾルの2相分離が可能であるが、 s が大きくなるにつれてゾル-ゲルの2相平衡のみが現れるという結論に達する.

一方、フローリの考え方では、プリゲル領域で得られた反応度 α と高分子濃度との関係がポストゲル領域までそのまま成立すると仮定して、ゾル部分の反応度とゲル部分の反応度との平均反応度 α をまず求める. この考え方だとゲル部分の反応度が無限大の樹木クラスターの反応度 $2/f$ よりも大きくなるので、ネットワークの中でループが形成されていることになる.

2.3.9 架橋構造の解析

ゾル・ゲル転移線が架橋の多重度や架橋長に依存することを利用して、架橋点の構造を解析することができる。このような目的で従来より使用されていた解析法に、エルドリッジ-フェリー (Eldridge-Ferry) の方法がある。この方法では可逆ゲルの架橋点の結合エンタルピー ΔH を推定するために、ゾル・ゲル転移のゲル化 (重量) 濃度 c^* と温度 T の間に成立する関係

$$\ln c^* = \Delta H/k_B T + \text{constant} \quad (2.124)$$

を用いる。しかし、この関係は対結合による架橋点の場合には正しいが、多重結合の場合にはつぎのような難点がある。図 2.13 に示したように、ひとつの架橋点を特徴づけるためには、多重度 s と架橋長 ζ の 2 つの構造パラメータが必要である。架橋点に参加している全モノマー数は ζs 個であるので、モノマー単位 1 個あたりの結合エンタルピーを Δh とすると

$$\Delta H = \zeta s \Delta h \quad (2.125)$$

であるはずである。鎖が折りまげられて架橋点に参加している場合も、表面での折りまがりの自由エネルギーの補正を除いて、この関係は成立すると考えられる。さて、エルドリッジ-フェリーの方法では ΔH の値が等しいような架橋点をもつ可逆ゲルは、相図上ですべて同じゾル・ゲル転移線をもつという帰結になるが、これは前節でみてきた事実と反する。同じ結合エンタルピーであっても、ゲル化濃度は多重度に直接依存するからである。では、ゾル・ゲル転移線の実測から 2 つの構造パラメータ (ζ と s) を個別に評価するにはどうすればよいだろうか？

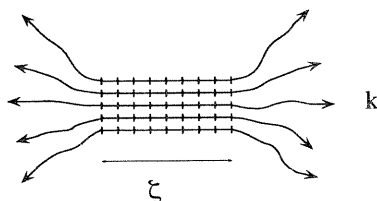


図 2.13: 架橋構造のモデル。多重度 k と架橋長 ζ を基本的な構造パラメータとする。

ここで結合の自由エネルギー Δf_0 を

$$\Delta f_0 = \zeta(\Delta h - T\Delta s) \quad (2.126)$$

のようにエンタルピーとエントロピーの部分に分ける。 Δh や Δs はモノマー単位あたりの量である。式 (2.123) の対数をとると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{s}{s-1} \ln f + \ln M + \text{constant} \quad (2.127)$$

を得る。ここで M は高分子の分子量、 constant は温度、分子量などによらない定数である。ゲル化濃度の測定により $\Delta h/k_B T$ の係数から架橋長 ζ が、 $\ln f$ の係数から多重度 s が推定できる。

このような考えのもとづいて行った解析の例を示そう。微結晶性ホモポリマーの場合には、 ζ 個の連続モノマーがひとかたまりになって架橋に参加しているので、これをひとつの官能基に対応させると、高分子 1 本あたりの官能数 f は、 $f = n/\zeta$ であると考えられる。式 (2.127) を整理すると

$$\ln c^* = \zeta \frac{\Delta h}{k_B T} - \frac{1}{s-1} \ln M + \text{constant} \quad (2.128)$$

となるので、 $\ln c^*$ を変数 $10^3/T + \ln M$ に対してプロットすると、一定分子量の高分子に対して温度を変化させたときの直線の傾き A から ζ がわかり、一定温度で様々の分子量の高分子についての実験データの傾き B から s がわかることになる。

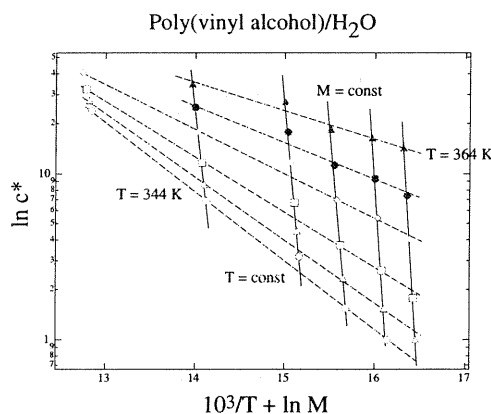


図 2.14: ポリビニルアルコール水溶液に対する修正エルドリッジ-フェリー法の適用. 一定温度 T で分子量 M を変えてゲル化濃度 c^* を測定すると、直線（図の点線）の傾きから多重度が求められ、一定分子量の高分子に対して温度を変化させて c^* を求めると、対応する直線（図の実線）の傾きから架橋長が求められる。

この方法でポリビニルアルコール水溶液のゾル・ゲル転移を解析すると、図 2.14 のようになる。図 2.14 はゲルの融点の測定値を上記の解析法に従って整理しなおしたものである。傾き B は少し温度に依存し、高温で融解するゲルの方が大きい多重度をもっていることがわかる。データの傾きを調べると $A = -13.43$ で一定であるが、 $B = -0.38$ ($T = 91^\circ\text{C}$)、 $B = -0.9$ ($T = 71^\circ\text{C}$) のように見積もられる。簡単のため微結晶の融解エンタルピーがバルク結晶のものと同一値をとると仮定すると $\Delta h = 1.64 \text{ kcal/mol}$ であるから、架橋長は $\zeta = 16.3$ となり一意に定まるが、多重度は $s = 3.6$ ($T = 91^\circ\text{C}$)、 $s = 2.1$ ($T = 71^\circ\text{C}$) となる。水素結合でつながった細長い架橋領域が形成されていることが想像される。低温ゲルの方が多重度が小さいのは、小さな微結晶のほうが融点が高いからである。架橋微結晶の表面自由エネルギーを考慮して理論を精密にすると、自然な形で多重度の温度依存性が導かれるであろう。

以上の解析では簡単のために多重度の単分散性を仮定していたが、もっと一般に多重度に分布がある場合も調べられる。また、高分子の折りたたみの自由エネルギーを考慮することも必要である。このような修正を加えて具体的な実験データと比較するのは今後の課題である。

部分的に結晶性のブロックを多数含むような共重合体のゾル・ゲル転移については、官能数 f が結晶ブロックの数に比例するものと考えられるので、式 (2.127) の結果がそのまま適用できる。この場合、共重合体の組成を変えて転移濃度を測定することが必要である。

2.4 ネットワークの大域的構造

2.4.1 ネットワークの連結性に関する基本パラメータ

架橋点の局所的構造の解析法がわかったので、この節では、ネットワークの大域的（トポロジック）な構造を定量化するパラメータにはどのようなものがあるのか考えよう。

まず、架橋点がネットワークの母体にどのように埋め込まれているかに注目する。多重度が k であるような架橋点のうち、 i 個のパスで母体のネットワークにつながっているようなものを、 (i, k) 架橋点と呼ぶことにしよう (図 2.15)。末端に会合基がついていない場合にはパスの数 i は $0 \leq i \leq 2k$ の間の値をとることが可能であるが、末端基がある場合には少々注意が要する。たとえば、テレケリック高分子に対しては架橋点の中にある会合基からは 1 本の鎖しか出てこないで、 $0 \leq i \leq k$ である。 (i, k) 架橋点の数を $\mu_{i,k}$ とすると、多重度が k の架橋点の数は

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{2k} \mu_{i,k} \quad (2.129)$$

で求められる。上限は末端基の存在に対応して変わる。

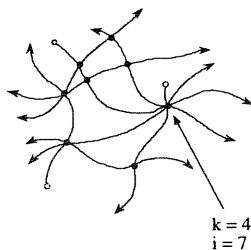


図 2.15: 多重度 k と架橋点から出るパスの数 i

有効鎖の推定 次に、相隣る架橋点を結ぶ部分鎖を考えよう。ひとつの部分鎖に注目すると、外力によりネットワークが変形したとき応力を伝えるものと自由に振る舞うものがある。前者を弾性的に有効な部分鎖 (elastically effective chain)、後者を自由末端鎖 (dangling chain) と言う。ネットワークの弾性率は有効鎖の総数に比例するので弾性論的な立場から重要である。

さて、ネットワーク中のある部分鎖が弾性的に有効かどうか判定するために、スカンラン (J.Scanlan) とケース (L.C.Case) は次のような判定条件を考えた (1962 年):

”部分鎖の両端にある 2 つの架橋点に注目して、これらがいずれも 3 以上のパス数をもつタイプの架橋点であればその部分鎖は弾性的に有効な部分鎖である (図 2.16). ”

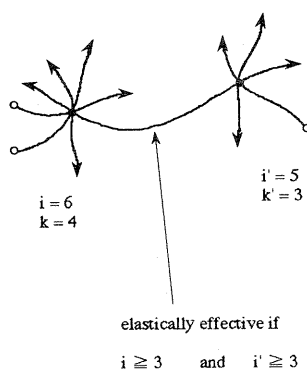


図 2.16: スカンラン-ケースによる有効鎖の判定条件。一つの部分鎖の両末端にある架橋点がいずれも 3 以上のパス数を有するとき、この部分鎖は弾性的に有効であるとみなす。

パス数が1の架橋点はネットワークからぶらさがっている自由端をつないでいる架橋点で、応力の影響を受けない部分であるから弾性的に無効である。パス数が2の架橋点は2つの有効鎖をつないで1本の有効鎖にしている架橋点だから、あらたに有効鎖を生み出す点として数えてはいけな。このように考えるとスカンラン-ケースの判定条件はごく自然な判定条件であることがわかる。結局、パス数が3以上の架橋点だけが有効鎖を結合しているのである。そこで、以後パス数が3以上の架橋点を有効架橋点 (elastically effective junction) と呼ぶことにしよう。有効架橋点の総数は i について3以上の和をとり

$$\mu_{\text{eff}} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=3}^{2k} \mu_{i,k} \quad (2.130)$$

で与えられる。また、有効鎖の総数は

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=3}^{2k} i \mu_{i,k} \quad (2.131)$$

となる。2で割ってあるのは両端の架橋点から重複して数えたのを補正するためである。

次に、架橋点からぶらさがって外力の影響を直接受けないような、ネットワーク中のいわば枝の部分がいくつあるか数えてみよう。図 2.17 に示すように、枝の元の部分は1本の部分鎖で多重度 k の架橋点につながっているはずである。枝の全体を末端グループ (dangling group) と呼ぼう。末端グループの中には架橋点がいくつかあり、そこからさらに先の枝が分かれるのでこれらの架橋点は分岐点と呼ばれる。末端グループの数は枝の元のところにある架橋点に等しいから、

$$\nu_{\text{end}} = \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=2}^{2k} (2k-i) \mu_{i,k} \quad (2.132)$$

で与えられることがわかる。数 $2k-i$ は母体につながるパス以外の部分鎖の数で、2以上の i について和をとってあるのは、ゲルにつながるパスがひとつだけの架橋点はすでに数えた末端グループ中の (枝先の部分) の分岐点に他ならないから、重複カウントをさけるためである。末端グループは応力を直接伝播しないので弾性率には寄与しないが、溶媒流とのまさつによる粘性抵抗は生じるので、ゲルの粘性率には大きな影響を与える。

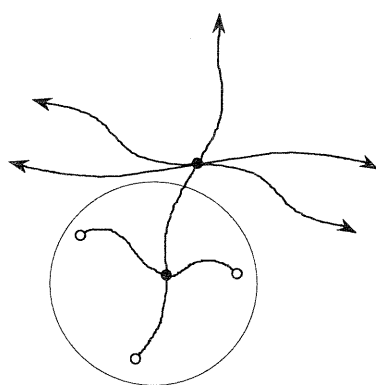


図 2.17: 自由末端と分岐点

以上のように結局ネットワーク中の架橋点の数 $\mu_{i,k}$ が温度と濃度の関数として求められれば、構造に関する基本的な特性量が求まることがわかった。

2.4.2 多重架橋ゲルのネットワーク構造

以上のようなネットワークの大域的構造に関する概念を多重架橋ゲル模型に適用して、具体的に有効架橋点数や有効鎖数を求めてみよう。

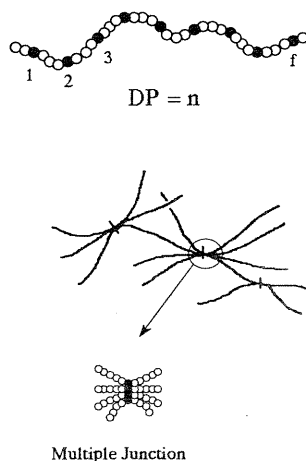


図 2.18: f 官能性一次高分子の多重架橋によるモデルネットワーク

簡単のため高分子は周期的に会合基を持つものとし、全重合度を n 、会合基数を f とする。今、架橋多重度の分布関数を

$$q_k \equiv k \text{ 重架橋点中の会合基の数/全架橋点中にある会合基の数} \quad (2.133)$$

で定義する。ここで架橋点と呼んでいるものは $k \geq 2$ のものだけであり、未反応基 ($k = 1$) は含まない。さて、確率 p_k は任意に選ばれた会合基が (未反応状態まで含んで) k 重架橋点に属する確率を表していたので、

$$q_k = p_k / \sum_{k \geq 2} p_k \quad (2.134)$$

の関係がある。したがって α を反応度とすると $p_1 = 1 - \alpha$, $p_k = \alpha q_k$ のように表せるはずである。

連結確率 さて、ネットワークの連結性を調べるために架橋点を結節点、部分鎖を結節点間をつなぐ経路と考えよう。任意に選んだ 未反応の 会合基が j 個の経路でネットワークの母体につながっている確率を ζ_j とする。たとえば、その会合基がネットワークから離れた有限サイズのクラスターに属している場合には $j = 0$ となる。線状高分子なので j は 0, 1, 2 のいずれかの値を取る。任意に選ばれた会合基が反応していないか、あるいは反応しているとしてもゾル部分とのみつながっているような確率を u とする。確率 ζ_0 は選んだ会合基の両側に伸びる経路上にあるこの高分子に属する会合基がすべて確率 u でゾル部分とのみにつながっていればよいので、図 2.19 を参考にして

$$\zeta_0 = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^f u^{m-1} u^{f-m} = u^{f-1} \quad (2.135)$$

で与えられることがわかる。同様に ζ_2 は両側の経路がともに母体につながっていなければならない

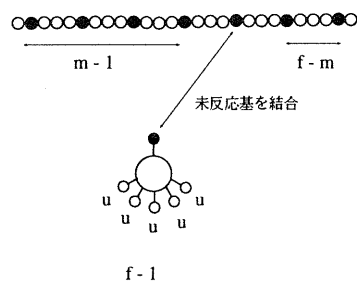


図 2.19: 連結確率. 確率 ζ_j はパラメータ u を用いて表すことができる.

いから

$$\zeta_2 = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^f (1 - u^{m-1})(1 - u^{f-m}) = 1 + u^{f-1} - \frac{2(1 - u^f)}{f(1 - u)} \quad (2.136)$$

となる. 和が 1 になる条件から

$$\zeta_1 = 1 - \zeta_0 - \zeta_2 = 2 \left\{ \frac{1 - u^f}{f(1 - u)} - u^{f-1} \right\} \quad (2.137)$$

となる. 定義として導入された確率 u は, 見方を変えると連結確率 ζ_0 で表すことができる. 任意に選ばれた会合基が反応していない確率は $1 - \alpha$, 反応しているとしてもゾル部分のみに連結している確率はその会合基の属する架橋点が k 重架橋点であれば $\alpha q_k \zeta_0^{k-1}$ で与えられるので, 結局

$$u = 1 - \alpha + \alpha \sum_{k \geq 2} q_k \zeta_0^{k-1} \equiv 1 - \alpha + \alpha \theta(\zeta_0) \quad (2.138)$$

となることがわかる. ここで関数 $\theta(x)$ は

$$\theta(x) \equiv \sum_{k \geq 2} q_k x^{k-1} \quad (2.139)$$

で定義されている. 式 (2.135) より $u^{f-1} = \zeta_0$ が成立するので ζ_0 は方程式

$$x = \{1 - \alpha + \alpha \theta(x)\}^{f-1} \quad (2.140)$$

の $0 < x < 1$ を満たす解であることがわかった. ($x = 1$ は常にこの方程式を満たすので 1 より小さい根が ζ_0 に該当する.)

一次分子が様々な官能数をもつ分子の集合体である場合には, ζ_0 に対する方程式は官能基数の分布 w_f を用いて

$$x = \sum_f w_f \{1 - \alpha + \alpha \theta(x)\}^{f-1} \quad (2.141)$$

のように拡張される.

確率 q_k を用いると重量平均の架橋多重度は

$$\mu_w \equiv \sum_{k \geq 1} k p_k = 1 - \alpha + \alpha \sum_{k \geq 2} k q_k \quad (2.142)$$

と書けるが関係式

$$\sum_{k \geq 2} k q_k = 1 + \theta'(1) \quad (2.143)$$

から $\mu_w - 1 = \alpha\theta'(1)$ であることに注意すると、ゲル点の条件は

$$\alpha\theta'(1)(f_w - 1) = 1 \quad (2.144)$$

のように関数 $\theta(x)$ の値 $x = 1$ での微係数を用いて表せることがわかる。

さて、 ζ_0 を用いるとゾル分率 w^S は

$$w^S = (1 - \alpha)\zeta_0 + \alpha\theta(\zeta_0)\zeta_0 = \zeta_0 u(\zeta_0) \quad (2.145)$$

で与えられる。第1項は未反応会合基がゲル部分に連結されていない確率、第2項は反応しているとしてもゾル部分とのみに連結している確率を表すからである（図 2.20）。

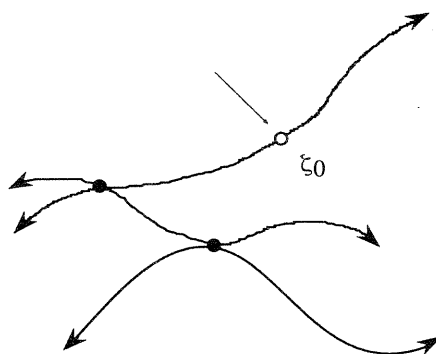


図 2.20: ゾル分率を求める方法

有効架橋点と有効鎖 会合基の連結確率がわかったので、これらを用いて弾性的に有効な鎖の数を表そう。まず、架橋点を多重度 k と連結経路数 i で特徴づける。タイプ (i, k) の架橋点とは、 i 個の経路で母体とつながっているような多重度が k の架橋点をさすことに約束した。経路数は $0 \leq i \leq 2k$ を満たす。

今、タイプ (i, k) の架橋点がネットワークの中に μ_{ik} 個存在していたとすると

$$\mu_k \equiv \sum_{i=0}^{2k} \mu_{ik} = (f\nu\alpha)(q_k/k) \quad (2.146)$$

は多重度 k の架橋点の総数である。ここで ν は高分子の総数、 $f\nu\alpha$ は反応している会合基の数、 k 架橋点だけをみるために q_k をかけ、架橋点数に換算するために k で割ってある。

さて、多重度 k のすべての架橋点のうち経路数が i であるようなものの割合を t_{ik} と書くと $\mu_{ik} = \mu_k t_{ik}$ であるので、 t_{ik} を求めることによりタイプ (i, k) の架橋点数が反応度と連結確率で表せることになる。割合 t_{ik} は次のようにして求められる。

今、ひとつの (i, k) 架橋点に注目し、仮想的にその結合を切断して会合基を引き離したとすると、定義により k 個のパスが得られる（図 2.21）。

これらのパスのうちネットワークの母体につながっていないものが l_0 個、一重連結であるものが l_1 個、二重連結であるものが l_2 個存在するとすると、確率 t_{ik} は

$$t_{ik} = \sum_{\{l\}} \frac{k!}{l_0! l_1! l_2!} \zeta_0^{l_0} \zeta_2^{l_2} \zeta_3^{l_3} \quad (2.147)$$

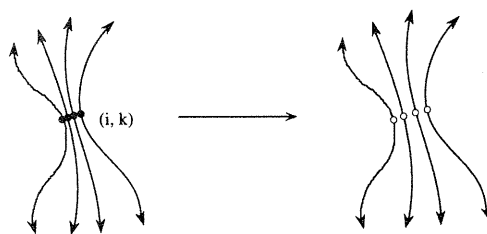


図 2.21: (i, k) 架橋点の構築

で与えられる。ここで $l_0 + l_1 + l_2 = k$, $l_1 + 2l_2 = i$ が成立するはずである。そこで $l_2 = m$ とおくと, $l_0 = k - i + m$, $l_1 = i - 2m$, $l_2 = m$ となる。与えられた k に対して m は $m = 0, 1, 2, \dots, i/2$ の値をとることができる。

以上の結果を総合すると基本的な関係

$$\mu_{ik} = (f\nu\alpha)q_k \sum_{m=0}^{i/2} \frac{(k-1)!}{(k-i+m)!(i-2m)!m!} \zeta_0^{k-i+m} \zeta_1^{i-2m} \zeta_2^m \quad (2.148)$$

が得られる。

スキャンラン-ケースの判定条件にこの結果を代入すると、まず式 (2.130) より有効架橋点の総数が

$$\mu_{eff} = (f\nu\alpha) \left\{ \int_{\zeta_0}^1 \theta(x) dx - (\zeta_1 + \zeta_2) \theta(\zeta_0) - \frac{1}{2} \zeta_1^2 \theta'(\zeta_0) \right\} \quad (2.149)$$

のように、関数 $\theta(\zeta_0)$ とその微分 $\theta'(\zeta_0)$ を用いて表せる。ここで ζ_0 は方程式 (2.140) の 1 より小さい根である。同様に有効鎖の総数は

$$\nu_{eff} = \frac{1}{2} (f\nu\alpha) \{ (2\zeta_2 + \zeta_1) [1 - \theta(\zeta_0)] - \zeta_1^2 \theta'(\zeta_0) \} \quad (2.150)$$

となる。また末端グループの数は

$$\nu_{end} = (f\nu\alpha) \{ (2\zeta_0 + \zeta_1) [1 - \theta(\zeta_0)] - 2\zeta_0 \zeta_1 \theta'(\zeta_0) \} \quad (2.151)$$

末端グループ中の分岐点の総数は

$$\mu_b = (f\nu\alpha) \theta(\zeta_0) \zeta_1 \quad (2.152)$$

となる。

これらの構造パラメータがわかると、有効鎖の平均長

$$n_{eff} = (n\nu) \zeta_2 / \nu_{eff} \quad (2.153)$$

末端グループの平均長

$$n_d = (n\nu) \zeta_1 / \nu_{end} \quad (2.154)$$

などのネットワークの大域的な特性が計算できるのである。

テレケリック高分子の場合 これまでは会合基は鎖の末端部にはないものと暗に仮定してきた。鎖の末端に存在する会合基に関してはパスの数の数え方が異なるので注意を要する。とくに、両末端に会合基がある場合、反応の終結状態 $\alpha \rightarrow 1$ では自由末端がなくなるので $\nu_{end} \rightarrow 0$ となる

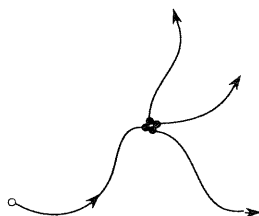


図 2.22: テレケリック高分子の連結パス

はずである。このような場合についてテレケリック高分子 ($f = 2$) で詳しく調べてみよう。連結確率 ζ_j を求めるため、任意の未会合の基に注目する。この基は鎖の末端に付いているのであるからパス数 $j = 2$ はありえない。したがって当然 $\zeta_2 \equiv 0$ となる。

また、 $f = 2$ とおくと $\zeta_0 = u$ 、 $\zeta_1 = 1 - u$ であることがわかるので、タイプ (i, k) の架橋点に対して

$$t_{ik} = \frac{k!}{i!(k-i)!} \zeta_0^{k-i} \zeta_1^i \quad (2.155)$$

となる。ここで i は $0 \leq i \leq k$ の区間の値のみとることができる。有効架橋点の数はパス数 i が最大 k まで許されることに注意して

$$\mu_{eff} = \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k \mu_{ik} \quad (2.156)$$

となるが、具体的に計算を進めると結果の表式は式 (2.149) において $\zeta_2 = 0$ とおいたものに一致することがわかる。

同様に有効鎖数も

$$\nu_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k i \mu_{ik} \quad (2.157)$$

となるが、これも式 (2.150) において $\zeta_2 = 0$ と置いた結果に一致する。しかし、自由端グループについては

$$\begin{aligned} \nu_{end} &= \sum_{k=2}^{\infty} \sum_{i=2}^k (k-i) \mu_{ik} \\ &= (f\nu\alpha)[1 - \theta(\zeta_0) - \zeta_1\theta'(\zeta_0)]\zeta_0 \end{aligned} \quad (2.158)$$

となるので以前の結果と少し異なる。極限 $\alpha \rightarrow 1$ の極限で $\zeta_0 \rightarrow 0$ となり $\nu_{end} \rightarrow 0$ が確認される。

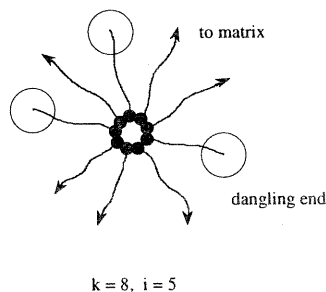


図 2.23: テレケリック高分子の架橋点

平衡弾性率からの推定 以上のような考えにもとづいてテレケリック会合高分子について μ_{eff} や ν_{eff} などを理論計算した結果を図 2.24 にしめす。図 (a) には、高分子鎖全体の本数のうち、有効鎖の本数のしめる割合を、テレケリック ($f=2$) 高分子で固定多重度 s の場合に反応度 α の関数としてプロットしてある。各曲線は異なる多重度に対応する。これを濃度にたいしてプロットしなおすと図 (b) のようになる。濃度は会合定数でスケールされた体積分率で表してある。曲線がたちあがるところの濃度がゾル・ゲル転移の濃度に対応している。図 (c) には、転移点付近のようすを拡大してしめしてある。臨界ゲル領域では $\nu_{eff}/\nu \simeq (\phi - \phi^*)^3$ のように古典的な臨界指数 3 であるが、図 (b) で明らかなように、臨界領域はごくせまく、すぐに線形の領域にはいり、高濃度で一定の値に飽和する。これは十分にネットワークが発達した高濃度領域では有効鎖の本数が高分子の総数に比例することを示唆している。この理論曲線と実際の実験データとの比較を図 2.25 にしめす。会合定数 $\lambda(T)$ を調節して HEUR C16/35K に対する ν_{eff}/ν の測定値に理論曲線をフィットしてある。これから十分に発達した高濃度ネットワークでは、架橋点の多重度 s 、つまり疎水基の会合数が 5~7 であるように見積もれる。

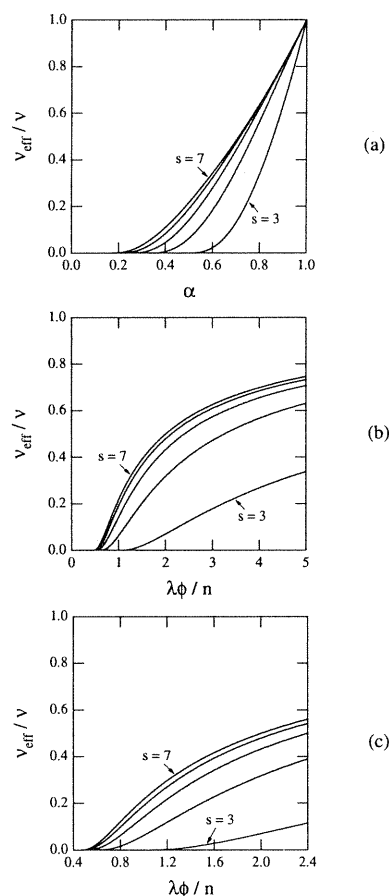


図 2.24: 高分子濃度の関数としてみた有効鎖数

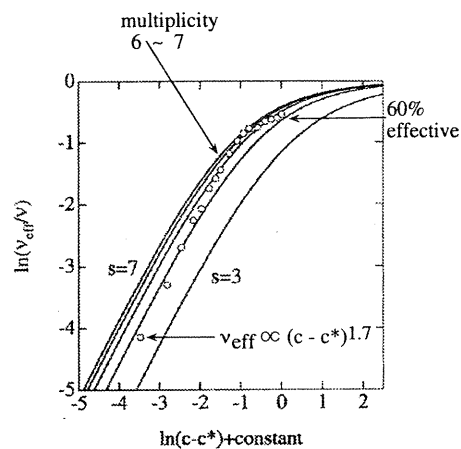


図 2.25: HEUR 水溶液の弾性率（実験データ \circ ）と有効鎖数の理論計算（実線）。両末端疎水化ポリエチレンオキシドゲル中の弾性的に有効な鎖の割合を高分子濃度に対してプロット。記号は HEUR C16/35K に関する実験結果。実線は理論。高濃度では多重度が 6~7 で約 60% が有効鎖であると推定される。

第3章 熱可逆ゲルのレオロジー

この章では、架橋点が生成消滅するような高分子ネットワークの粘弾性的な性質や変形・流動特性を、組み替えネットワークの模型に基づいて調べる。観測するタイムスケールによって固体と液体の両面を見せるゲルの特性が、ダイナミックスを調べることで最も顕著な形で表に現れる。

3.1 運動を支配する3つのタイムスケール

会合高分子の熱可逆ゲルでは、ネットワーク構造の崩壊と再編成が可能である。ひとつの会合基が熱運動により結合状態から途中の活性化自由エネルギー ΔF_0 の障害をこえて非結合状態に遷移する確率は $\exp(-\Delta F_0/k_B T)$ に比例するので、会合基が架橋点にとどまっている平均の時間は

$$\tau_x = \tau_0 \exp(\Delta F_0/k_B T) \quad (3.1)$$

で与えられる。これを結合寿命とよぶことにする。ここで τ_0 は会合基のミクロな分子運動のタイムスケールで $\tau_0 \sim 1$ ns くらいである。結合自由エネルギー ΔF_0 が熱エネルギー $k_B T$ の数倍程度のものであれば、結合寿命 τ_x はレオロジー的な観測時間の範囲の値をとる可能性がある。高分子の分子運動に関連した時間スケールは、この結合寿命のほかに、1本のひきのばされた鎖が溶媒分子とまさつをおこしながら自由鎖（ガウス鎖）の状態に緩和するまでにかかる時間 τ_R （ラウス (P.E.Rouse) の緩和時間という）や、まわりの高分子鎖の絡まり合いによるトポロジカルな束縛条件のもとにレプテーション運動をおこないながら緩和する時間レプテーション緩和時間 τ_{rep} などがある。ラウスの緩和時間は

$$\tau_R = \frac{\zeta a^2 n^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで、 ζ は高分子のモノマー単位が溶媒の中を運動するときにかかるまさつ抵抗の係数で、 n は高分子鎖の持つモノマー単位の数である。一方、レプテーションによる緩和時間は

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta a^2 n^3}{\pi^2 k_B T} \quad (3.3)$$

で与えられる。関係 $\tau_{rep}/\tau_R = 3n \gg 1$ が成立するので、レプテーションによる緩和時間はラウスの緩和時間より十分長い。非会合性の高分子溶液では、高分子の分子量が小さい間はレオロジー的なタイムスケールはラウスの緩和時間によって支配され、分子量が臨界値 M_c （絡み合いの分子量とよばれる）をこえるとトポロジカルな制限が効果をあらわしてレプテーションによる緩和時間によって支配されることが知られている。

会合性の高分子溶液の場合には、さらに結合寿命 τ_x という新しい緩和時間が加わるので、これら3つの大きさによっていろいろな領域が出現することが予想される。このうち、 τ_x が他の2つにくらべて小さい場合は通常の高分子溶液に帰着するので、ここでは除外することにしよう。非絡まり合いの分子量の領域で2つの緩和時間が十分にはなれているという条件

$$\tau_R \ll \tau_x \quad (3.4)$$

が満たされる時がもっとも簡単で、この場合には溶液の動的特性は結合寿命によって支配され、会合高分子に特有の現象がみられるので興味深い。テレケリック会合高分子からなるこのようなネットワークの例を図 3.1 に示してある。以下の節で説明する「組み替え網目理論」はこの条件が満たされるような会合高分子溶液についてのレオロジー理論である。

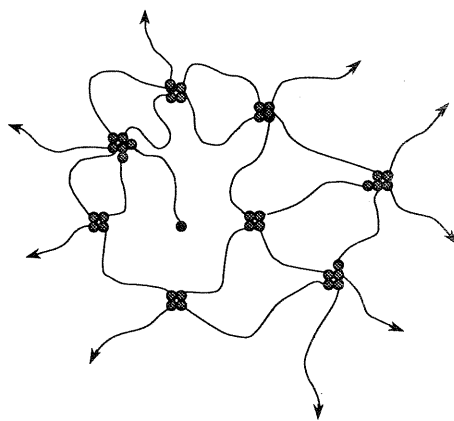


図 3.1: テレケリック会合高分子の組み替えネットワーク

一方、分子量が大きくなって絡まり合いの分子量領域にはいると、たとえ条件 (3.4) が満たされても、 τ_x と τ_{rep} が競合することになり、高分子は複雑な運動をする。このような場合、鎖にそった会合基のいくつかが無結合状態になったチャンスに高分子は部分的にレプテーション運動により重心移動をおこなうという、切断と並進の2つの運動モードがたがいに相関した特有の運動様式になる (図 3.2)。このような場合に関しては、分子の自己拡散係数についての簡単な理論があるだけで、粘弾性の精密な研究はまだおこなわれていない状態である。

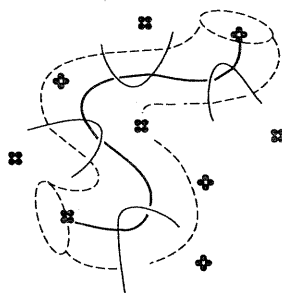


図 3.2: 会合相互作用とレプテーションが組み合わさった分子運動

3.2 組み替えネットワーク

架橋点の再編成を実際に見ることができるような簡単なモデルとして、分子量のそろったテレケリック会合高分子の両末端会合基で架橋されたネットワークを考える (図 3.1)。高分子の絡まり合いの効果を考えなくて済むように、分子量 M (モノマー単位総数 n) は絡まり合いの分子量よ

りも十分小さいと仮定する。

体系の中には、ネットワークの母体に両端でつながっているような鎖(有効鎖あるいは活動鎖という)のほかに、一端がはなれているもの(末端鎖)や、ネットワークとは離れて浮遊しているゾルの鎖がある。体系の自由エネルギーは伸長した活動鎖に蓄えられているはずである。以下のモデルでは浮遊鎖は考えないことにし、ネットワークの単位体積あたりに存在する鎖の総数を ν とする(図 3.3)。

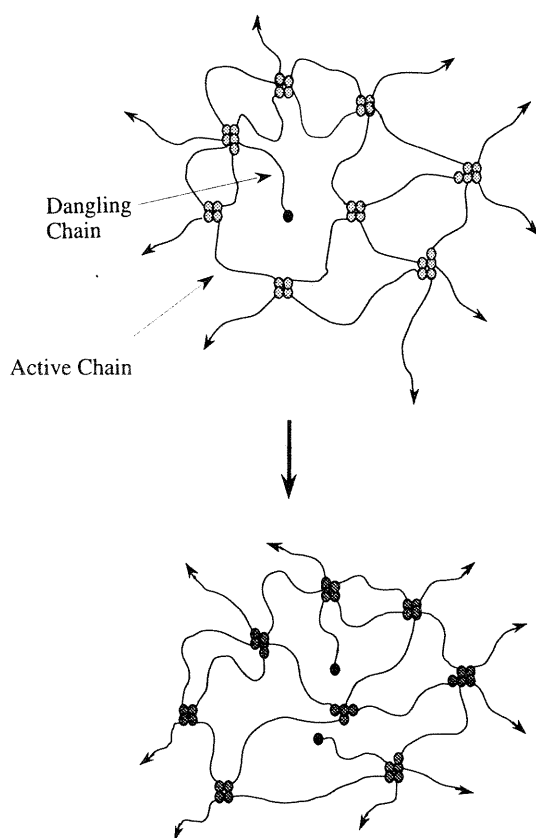


図 3.3: 変形による有効鎖と末端鎖との組み替え。有効鎖の時間変化を追跡することにより、ネットワークの粘弾性的性質が導かれる。組み替えネットワークのモデルでは会合基の解離確率 $\beta(\mathbf{r})$ と再結合確率 p が基本的なパラメータである。ベクトル \mathbf{r} は有効鎖の末端間ベクトルを表す。

時間に依存する任意の巨視的な変形 $\hat{\lambda}(t)$ が試料にかけられたとする。ここで、 $\hat{\lambda}(t)$ は変形テンソルである。(文字の頭につけた $\hat{}$ の記号は、その量がテソルであることを表している。) このような変形が与えられると、たまたま張力が集中した活動鎖の一端が架橋点からはがされ、末端鎖になる。このとき鎖に蓄えられていた自由エネルギー(実質的にはエントロピー)が媒質中に散逸し、粘性に寄与する。分子が伸長状態から緩和してガウス鎖に緩和するまでに要する時間はラウスの緩和時間 τ_R で与えられる。以下では寿命が緩和時間より十分長く、条件 (3.4) が成立するような場合を考えるので、溶媒とのまさつによる粘性は無視してよい。

さて、末端間ベクトルが \mathbf{r} であるような活動鎖に注目し、その一端が単位時間あたりに架橋点からはがされる確率を $\beta(\mathbf{r})$ とする。この確率は崩壊確率とよばれ $|\mathbf{r}|$ の増加関数である。また逆に、末端鎖の自由端が熱運動の途中で近くの架橋点をつかみ、活動鎖に変わるようなこともおこるはず

である。単位時間あたりのこのような再結合確率を $p(\mathbf{r})$ とする。熱可逆ゲルでは、全体が連結していながら部分的に結合と切断を繰り返すことにより、ネットワークが流動することができるのである。

このような仮定のもとで、活動鎖の時間変化を追跡しよう。いま、 $F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ を時刻 t で単位体積当たりに存在する鎖のうち、末端間ベクトルが領域 $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ の値をとるような活動鎖の数とする。活動鎖の総数は

$$\nu(t) = \int F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

である。時間軸を寿命 τ_x より十分小さいが、緩和時間 τ_R より十分大きいような微小区間 Δt で分割し、変形 $\hat{\lambda}(t)$ を各区间での微小変形 $\hat{\gamma}_i$ の積の形

$$\hat{\lambda}(t) = \prod \hat{\gamma}_i \quad (3.6)$$

で表そう。ここで $\hat{\gamma}_i \equiv \hat{\lambda}(t_i) \cdot \hat{\lambda}(t_{i-1})^{-1}$ は時刻 $t_{i-1} = (i-1)\Delta t$ から $t_i = i\Delta t$ の微小区間に与えられる微小変形である。この時間区間の直後には活動鎖の数は $F_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1})d\mathbf{r}_{i-1}$ から

$$F_i(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i = [1 - \beta(\mathbf{r}_{i-1})\Delta t]F_{i-1}(\mathbf{r}_{i-1})d\mathbf{r}_{i-1} + \Delta\nu_i f_0(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i \quad (3.7)$$

に変化する。ここで右辺の第1項は Δt のあいだ活動的であり続けた鎖の数、第2項は末端鎖の再結合によって増加した活動鎖の数である。数 $\Delta\nu_i$ はこの時間区間で新たに加わった活動鎖の総数、関数 $f_0(\mathbf{r})$ は緩和した鎖の末端間ベクトルの分布を表すガウス関数

$$f_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi na^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2na^2} \right) \quad (3.8)$$

である。自由端が分子運動の過程で近傍にある架橋点を単位時間につかまえる確率が $p(\mathbf{r})$ であったから、 $\Delta\nu_i$ は

$$\Delta\nu_i = p(\mathbf{r}_i)\Delta t(\nu - \nu_{i-1}) \quad (3.9)$$

で与えられる。ここで末端間ベクトルは変形の前で巨視的変形 $\hat{\gamma}_i$ とアフィンに変形するという、ゴム弾性の古典論の仮定をもちいることにすると、関係

$$\mathbf{r}_i = \hat{\gamma}_i \cdot \mathbf{r}_{i-1} \quad (\text{アフィン変形の仮定}) \quad (3.10)$$

が成立する。漸化式 (3.7) で無限小区間 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} &= \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0)F(\mathbf{r}_0, 0)d\mathbf{r}_0 \\ &+ p(\mathbf{r}) \int_0^t dt' \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') [\nu - \nu(t')] f_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.11)$$

の関係が得られる。これは与えられた変形 $\hat{\lambda}(t)$ に対して、任意の時刻 t における活動鎖の数を表したものである。右辺に $\nu(t)$ が含まれているので、積分方程式の形になっている。プロパゲータの

$$\Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \equiv \exp \left[- \int_{t'}^t \beta(\hat{\lambda}(t'') \cdot \hat{\lambda}(t')^{-1} \cdot \mathbf{r}') dt'' \right] \quad (3.12)$$

は、時刻 t' で生成された活動鎖が時刻 t まで崩壊しないで活動的でありつづける確率である。積分方程式 (3.11) を時間で微分して微分方程式の形になおすと、ラウスの緩和時間 τ_R より長い時間スケールでの F の変化は、

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (F\mathbf{v}) = G(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r})F(\mathbf{r}, t) \quad (3.13)$$

にしたがうことがわかる。ここで \mathbf{v} は変形速度

$$\mathbf{v} \equiv (d\hat{\lambda}/dt) \cdot \hat{\lambda}^{-1} \cdot \mathbf{r}$$

である。また、単位時間に生成する活動鎖の数 G は、

$$G(\mathbf{r}, t) = p(\nu - \nu(t))f_0(\mathbf{r})$$

で与えられる。

崩壊確率 この理論で最も重要な概念は、鎖がひき抜かれる確率 $\beta(\mathbf{r})$ である。鎖の伸長の度合いはガウス鎖の平均末端間距離 $\langle r^2 \rangle_0^{1/2} = \sqrt{n}a$ を基準にして測れるので、この確率は一般に

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0 g(r / \langle r^2 \rangle_0^{1/2}) \quad (g(x) \text{ は } x \text{ の増加関数}) \quad (3.14)$$

の形で与えられることがわかる。ここに、 β_0 は末端基の結合の活性化自由エネルギー ΔF_0 と、関係

$$\beta_0 = \omega_0 \exp(-\Delta F_0 / k_B T) \quad (3.15)$$

で結びついている。時間 $\tau_x \equiv \beta_0^{-1}$ は架橋点の組み替えの時間スケールを与える結合寿命である。たとえば、活性化自由エネルギー ΔF_0 が、鎖の張力

$$\mathbf{f} = (3k_B T / na^2) \mathbf{r}$$

の作用で $\mathbf{f} \cdot \mathbf{a}$ だけ減少しているものと考え、図 3.4 にしめすように ΔF_0 が $\Delta F_0 - \mathbf{f} \cdot \mathbf{a}$ に減少することになるので、

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0 e^{\kappa x} \quad (3.16)$$

の形をとる。ここで $x \equiv r / \sqrt{na}$ は平均末端間距離を単位として無次元化した鎖末端ベクトル \mathbf{r} の絶対値、 $\kappa = 3 / \sqrt{n}$ は鎖の重合度のみに依存する定数である。崩壊確率が末端ベクトル \mathbf{r} に依存しないような組み替えネットワークの簡単な取扱いはグリーン (M.S.Green) とトボルスキー (A.V.Tobolsky) によって最初に考察されたので

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0 \quad (\text{一定値}) \quad (3.17)$$

の場合を GT 極限とよぶことにしよう。

初期平衡分布 外力のかかっていない状態で十分長く放置された体系は、与えられた温度 T に対応する熱平衡状態にあるはずである。このような状態を初期状態にもつような体系では分布関数の時間変化がないので、 $\partial F / \partial t = 0$ かつ $\mathbf{v} = 0$ である。したがって

$$p(n - \nu_0) f_0(\mathbf{r}) = \beta(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}, 0) \quad (3.18)$$

を得る。ここで $\nu_0 \equiv \int F(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r}$ は、初期平衡状態における活動鎖の数である。このバランス条件から

$$F(\mathbf{r}, 0) = \nu_0 f(\mathbf{r}, 0) \quad (3.19)$$

となる。ここで末端ベクトルの分布は

$$f(\mathbf{r}, 0) \equiv \frac{f_0(\mathbf{r})}{\zeta_0 \beta(\mathbf{r})} \quad (3.20)$$

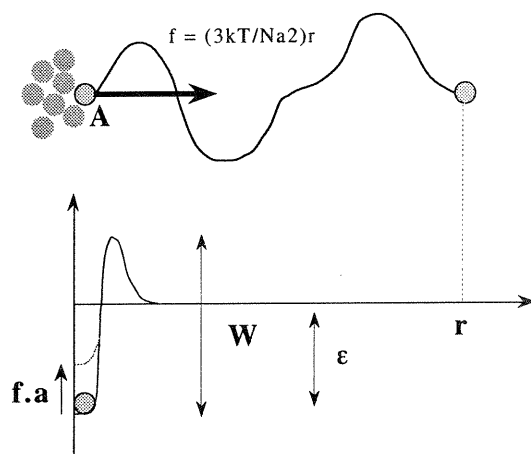


図 3.4: 架橋の崩壊確率を表す図. 会合基が自由エネルギーの障壁 ΔF_0 を鎖の伸長による張力 f に助けられて越える.

で与えられる. 定数 ζ_0 は

$$\zeta_0 \equiv \int \frac{f_0(\mathbf{r})}{\beta(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

で定義されている. 崩壊確率 β が末端ベクトルに依存する場合は, 初期分布はガウス分布からずれていることに注意しよう. 活動鎖数 ν_0 は

$$\nu_0 = \frac{p\zeta_0}{1 + p\zeta_0} n \quad (3.22)$$

で与えられるので, 鎖の総数 ν のうち $p\zeta_0/(1 + p\zeta_0)$ の割合だけが弾性的に有効であることがわかる.

3.3 活動鎖数の時間変化

活動鎖の総数の時間変化を調べるために式 (3.11) を全空間領域で積分し,

$$\nu(t) = \nu_{in}(t) + p \int_0^t \zeta(t; t') [n - \nu(t')] dt' \quad (3.23)$$

を得る. ここで

$$\nu_{in}(t) \equiv \int \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) F(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (3.24)$$

は, 初期状態で活動的であり, かつ時刻 t まで活動的であり続けた鎖の数である. この数は時間に関して単調に減少する. また,

$$\zeta(t; t') \equiv \int \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') f_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.25)$$

は, 時刻 t' で末端鎖がガウス鎖コンフォメーションのままで架橋点に会合して活動鎖に変化したものが, 時刻 t まで活動的であり続ける確率を表す. 活動鎖の時間変化は $\nu(t)$ を微分して

$$\frac{d\nu}{dt} = \left(\frac{d\nu}{dt} \right)_{gen} + \left(\frac{d\nu}{dt} \right)_{des} \quad (3.26)$$

の形に書けば分かり易い。ここで

$$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{gen} \equiv p[n - \nu(t)] \quad (3.27)$$

は単位時間に生成される活動鎖の数，すなわち活動鎖の生成速度を表す。また，

$$\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{des} \equiv \frac{d\nu_{in}}{dt} + p \int_0^t \frac{\partial \zeta(t; t')}{\partial t} [n - \nu(t')] dt' \quad (3.28)$$

は単位時間に消滅する活動鎖の数，すなわち活動鎖の消滅速度を表す。右辺の2項とも負であることに注意しよう。

活動鎖数の時間についてのラプラス変換を

$$\tilde{\nu}(s) \equiv \int_0^\infty e^{-st} \nu(t) dt \quad (3.29)$$

とすると，方程式(3.23)の解は

$$\tilde{\nu}(s) = \frac{np\tilde{\zeta}(s) + s\tilde{\nu}_{in}(s)}{s[1 + p\tilde{\zeta}(s)]} \quad (3.30)$$

となる。特に $t \rightarrow \infty$ での定常解は $s = 0$ の極の寄与を考えれば良く

$$\nu(t = \infty) = \frac{np\tilde{\zeta}(0)}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \quad (3.31)$$

で与えられる。同様に，単位時間に生成される活動鎖数のラプラス変換は

$$\tilde{m}(s) = p \frac{n - s\tilde{\nu}_{in}(s)}{s[1 + p\tilde{\zeta}(s)]} \quad (3.32)$$

となるので，特に定常状態では $t \rightarrow \infty$ の極限をとり

$$m(t = \infty) = \frac{np}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \quad (3.33)$$

が活動鎖の定常生成率になることがわかる。

3.4 応力-変形曲線

次にネットワークに蓄えられている自由エネルギーの時間変化を考えよう。1本の活動鎖中にはコンフォメーションのエントロピーによる自由エネルギー

$$\phi(r) = \frac{3k_B T}{2Na^2} r^2 \quad (3.34)$$

が蓄えられているので，これに活動鎖の総数をかけて得られる

$$\Phi(t) \equiv \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}, t) \quad (3.35)$$

は，時刻 t でネットワーク中に蓄えられている自由エネルギーを与える。式(3.11)から

$$\Phi(t) = \Phi_{in}(t) + p \int_0^t \phi(t; t') [n - \nu(t')] dt' \quad (3.36)$$

となる。ここで

$$\Phi_{in}(t) \equiv \int \phi(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) F(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (3.37)$$

と

$$\phi(t; t') \equiv \int \phi(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') f_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.38)$$

は、以前と同様に定義される量で、初期状態で活動鎖中に蓄えられている自由エネルギーのうち散逸しないで時刻 t までそのまま蓄え続けられた部分、時刻 t' で生成された活動鎖中に蓄えられた自由エネルギーのうち時刻 t まで散逸しないで蓄え続けられた部分を表す。ネットワーク全体の自由エネルギーは、このように活動鎖中に蓄えられたコンフォメーションの自由エネルギーと、鎖を構成するモノマー単位間の分子間相互作用との和で与えられる。後者はモノマーの数密度

$$\rho = nN/V(t) \quad (3.39)$$

の関数である。ここで、 $V(t)$ は時刻 t におけるネットワークの体積である。初期体積 V_0 と変形テンソル $\hat{\lambda}(t)$ を用いると、体積は

$$V(t) = V_0 |\hat{\lambda}(t)| \quad (3.40)$$

と表せるので、結局全自由エネルギーは

$$\Phi_{tot}(t) = \Phi(t) + E(|\hat{\lambda}(t)|) \quad (3.41)$$

のような形になるはずである。ここで E は変形テンソルの行列式の関数としての内部エネルギーを表す。このように自由エネルギーの時間変化が判明すると、様々な物理量の変化がその導関数を求めることにより導出される。

例えば応力テンソルは、変形テンソルを $\hat{\lambda}(t) \rightarrow \hat{\lambda}(t) + \hat{\Delta} \cdot \hat{\lambda}(t)$ のように微小因子 $\hat{\Delta}$ だけ変化させて自由エネルギーの変化を調べる操作

$$\hat{\Sigma}(t) = \lim_{\hat{\Delta} \rightarrow 0} [\Phi_{tot}((\hat{1} + \hat{\Delta}) \cdot \hat{\lambda}) - \Phi_{tot}(\hat{\lambda})] \cdot \hat{\Delta}^{-1} \quad (3.42)$$

により求まる。組替えネットワークモデルでは具体的に

$$\hat{\Sigma}(t) = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} F(\mathbf{r}, t) - P \hat{1} = 3k_B T \frac{\langle \mathbf{r}^t \mathbf{r} \rangle_t}{\langle r^2 \rangle_0} - P \hat{1} \quad (3.43)$$

となる。ここで $\langle \mathbf{r}^t \mathbf{r} \rangle_t$ は末端ベクトルで構成されるジアド $\mathbf{r}^t \mathbf{r}$ の時刻 t における平均値を意味している。また、 P は等方的圧力を表し、内部エネルギー E の微分から出てくる。この式に活動鎖の分布関数 (3.11) を代入すると、応力テンソルは

$$\hat{\Sigma}(t) = \hat{\Sigma}_{in}(t) + p \int_0^t \hat{\sigma}(t; t') [n - \nu(t')] dt' - P \hat{1} \quad (3.44)$$

のような形で表せる。ここで、 $\hat{\Sigma}_{in}$ や $\hat{\sigma}(t; t')$ はこれまでと同様な表式

$$\hat{\Sigma}_{in} \equiv \int \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, 0) F(\mathbf{r}_0, 0) d\mathbf{r}_0 \quad (3.45)$$

$$\hat{\sigma}(t; t') \equiv \int \left(\frac{\phi'(r)}{r} \right) \mathbf{r}^t \mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') f_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.46)$$

で表され、同様な物理的意味を持つ。体積を一定に保つような変形では $|\hat{\lambda}(t)| = 1$ が成立するので、圧力 P は一定値に留まる。

特に十分長い時間が経過した後は定常状態になり、ラプラス変換法を用いることにより応力テンソルは

$$\hat{\Sigma}(t = \infty) = \frac{pn}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \bar{\sigma}(0) - P(t = \infty) \hat{1} \quad (3.47)$$

で与えられる。ここで $\bar{\sigma}(0)$ は $\hat{\sigma}(t-t')$ のラプラス変換の $s=0$ 成分である。

以上のような考察により、任意に与えられた時間依存する変形に対して、応力テンソルが求められるようになった。以下の節では具体的に変形テンソルを与え、どのような応力特性が得られるか調べよう。

3.5 非線形定常粘性率

3.5.1 セン断粘性率

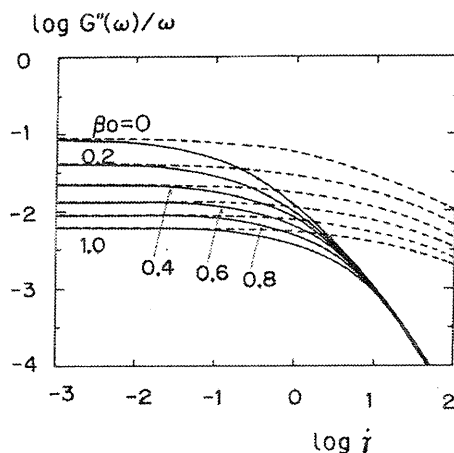


図 3.5: 非線型定常粘性率（破線）と振動数依存線型粘性率（実線）。崩壊確率を表すパラメータ β_0 をかえて描画してある。高振動数（高せん断速度）で両者の値は大きく異なる（Cox-Merz 則の破れ）。

x 軸に垂直な平面内で y 軸方向に流動する単純せん断流を考えよう。せん断速度を $\dot{\gamma}$ とすると変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} 1 & \dot{\gamma}t & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

で与えられる。これにより活動鎖中の末端ベクトルは \mathbf{r} から $\hat{\lambda}(t) \cdot \mathbf{r} = {}^t(x + \dot{\gamma}yt, y, z)$ に伸長される。

もし、鎖の崩壊確率 $\beta(\mathbf{r})$ が等方的であり、ベクトル \mathbf{r} の絶対値 $|\mathbf{r}|$ のみに依存する場合には、持続率 ζ のラプラス変換は $s=0$ で

$$\tilde{\zeta}(0) = \int_0^\infty dt \left\langle \exp \left[- \int_0^t \beta \sqrt{(x + \dot{\gamma}yt')^2 + y^2 + z^2} dt' \right] \right\rangle_0 \quad (3.49)$$

のような表式で与えられる。ここで、記号 $\langle \cdots \rangle_0$ はガウス分布による平均を意味する。

定常粘性率は

$$\eta_{st}(\dot{\gamma}) = \Sigma_{xy}(t = \infty)/\dot{\gamma} \quad (3.50)$$

で定義されるので、式 (3.47) より

$$\eta_{st}(\dot{\gamma}) = \frac{pn}{\dot{\gamma}[1 + p\zeta(0)]} \bar{\sigma}_{xy}(0) \quad (3.51)$$

となる。ここで $\bar{\sigma}$ は

$$\bar{\sigma}_{xy}(0) = \frac{3k_B T}{\langle r^2 \rangle_0} \int_0^\infty dt \left\langle (x + \dot{\gamma} y t) y \exp \left[- \int_0^t \beta \sqrt{(x + \dot{\gamma} y t')^2 + y^2 + z^2} dt' \right] \right\rangle_0 \quad (3.52)$$

である。

3.5.2 伸長粘性率

次に z 軸方向にかけられた単純伸長流を考えよう。伸長速度を $\dot{\epsilon}$ (一定値) とすると変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \begin{pmatrix} e^{-\dot{\epsilon}t/2} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\dot{\epsilon}t/2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{\dot{\epsilon}t} \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

で与えられる。

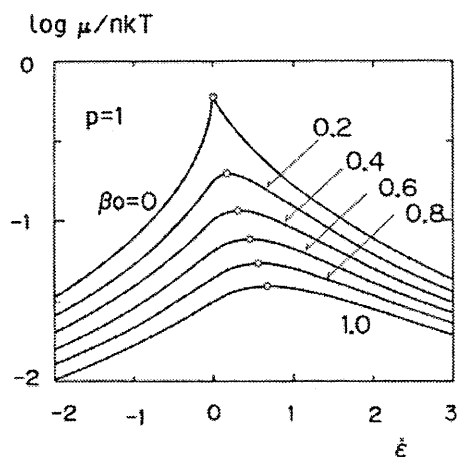


図 3.6: 伸長粘性率。特定の伸長速度で最大値を示す「伸長流による thickening」の現象がみられる。

3.6 線形応答と複素弾性率

この節では、振動する微小変形により出現する応力を求める。簡単のために正弦波の微小変形

$$\hat{\lambda}(t) = \hat{1} + \hat{\epsilon} \sin \omega t, \quad (0 \leq t) \quad (3.54)$$

を考える。ここで $\hat{\epsilon}$ は微小テンソルで、 y 軸に垂直な平面内で x 軸方向にせん断変形が与えられた場合には

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.55)$$

z 軸方向の伸縮変形では

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} -\epsilon/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon/2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

である。

十分時間が経過し、ネットワークが定常振動をするようになった状態では応力は一般式 (3.44) の中で $t \rightarrow \infty$ の極限で減衰せずに振動し続けている部分で与えられる。活動鎖数の定常値 (3.31) は、微小変形の場合には振幅 ϵ で展開すると

$$\nu(\infty) = \nu_0 + O(\epsilon^2) \quad (3.57)$$

となるので、 ϵ の一次の範囲での応力の線型応答は ν_0 を用いて求めることができる。たとえば、せん断変形の場合には一般的に

$$\Sigma_{xy}(t) = \epsilon \nu_0 k_B T [g_1(\omega) \sin \omega t + g_2(\omega) \cos \omega t] + O(\epsilon^2) \quad (3.58)$$

となる。ここで関数 $g_i(\omega) (i = 1, 2)$ は

$$g_1(\omega) \equiv \frac{1}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{\omega^2 r^2}{\beta(\beta^2 + \omega^2)} \left[1 - \frac{2r\beta\beta'}{5(\beta^2 + \omega^2)} \right] \right\rangle_0 \quad (3.59a)$$

$$g_2(\omega) \equiv \frac{1}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{\omega r^2}{\beta^2 + \omega^2} \left[1 + \frac{(\omega^2 - \beta^2)r\beta'}{5\beta(\beta^2 + \omega^2)} \right] \right\rangle_0 \quad (3.59b)$$

で定義されている。 β' は微分 $d\beta(r)/dr$ を表す。この応力中、変形と同位相の部分から貯蔵弾性率が

$$G'(\omega) = \nu_0 k_B T g_1(\omega) \quad (3.60)$$

のように、また $\pi/2$ だけ位相がずれた部分から損失弾性率が

$$G''(\omega) = \nu_0 k_B T g_2(\omega) \quad (3.61)$$

のように求められる。

特に β が一定値 β_0 の GT 極限の場合には

$$G'(\omega) = \nu_0 k_B T \frac{\omega^2}{\omega^2 + \beta^2} \quad (3.62)$$

$$G''(\omega) = \nu_0 k_B T \frac{\beta\omega}{\omega^2 + \beta^2} \quad (3.63)$$

となり、単一緩和時間 β^{-1} をもつマクスウェル流体に帰着する。一般的に崩壊確率 β は伸長度とともに増加するので、 $\beta'(r) > 0$ である。したがって貯蔵弾性率中の第 2 項は負となり、活動鎖の崩壊による弾性率の低下を表す。一方、損失弾性率の第 2 項は β と ω の大小関係により符号を変えるので、観測のタイムスケール ω^{-1} により正負の効果が現れる。このように崩壊確率が鎖の伸長度に依存する場合には、マクスウェル要素の線型和で表せない。

さらに、振動数に依存する線型粘性率は

$$\eta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{あるいは} \quad \eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}}{\omega} \quad (3.64)$$

で与えられるが、これが非線型定常粘性率 $\eta_{st}(\dot{\gamma})$ の $\dot{\gamma} = \omega$ での値と一致するという経験則（コックス-メルツ則）が成立しなければならない根拠は、これらの結果からは見当たらない。特に GT 極限では

$$\eta(\omega) < \eta^*(\omega) < \eta_{st}(\dot{\gamma}) \quad (3.65)$$

となり、コックス-メルツ則が破れていることがわかる。

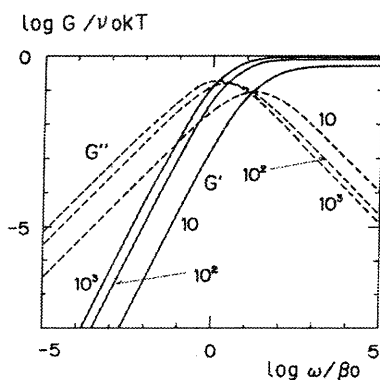


図 3.7: 組み替えネットワーク理論による動的複素弾性率の理論計算。高分子の異なる 3 つの分子量に対応する曲線。単一緩和時間を持つマクスウェル流体に近い。

図 3.7 に複素弾性率の典型的な数値計算結果をしめす。崩壊確率は式 (3.16) の形を用いた。係数 κ が高分子の分子量にゆるく依存するので、弾性率も重合度 n に若干依存している。(古典的なゴム弾性の理論では弾性率は部分鎖の分子量に依存しない。) $G''(\omega)$ のピークを与える振動数の逆数から緩和時間 τ_x が推定される。緩和時間はポテンシャル障壁 ΔF_0 できまるような活性化タイプの温度依存性をしめすので、粘弾性のマスターカーブを描くときに必要な振動数軸のシフト因子も当然活性化タイプになる。また、弾性率の高振動数領域のプラトーの絶対値は活動鎖の平均数 ν_{eff} に比例するので、縦軸のシフト因子より有効鎖の数がわかる。図 3.8 に Annable 等が測定、解析した両末端アルキル鎖の疎水化ポリエチレンオキシド (略称 HEUR) の C16/35K (末端アルキル鎖中の炭素数が 16 で総分子量が 35,000 のもの) のマスターカーブをしめしておこう。基準温度は 5°C のデータに重なるように縦横を移動させてある。横軸のシフト因子から $\Delta F_0 = 67 \text{ kJ/mol}$ と見積もられる。温度依存性に注目すると、通常のゴム弾性とは異なり、高温で架橋点が融解するため、複素弾性率 $G(\omega, T)$ は、温度の関数としては最大値をしめすのがふつうである。

同様な複素弾性率の計算は伸長変形についてもできる。その結果、任意の振動数でせん断弾性率の場合の 3 倍となりトラウトン則が成立することがわかる。

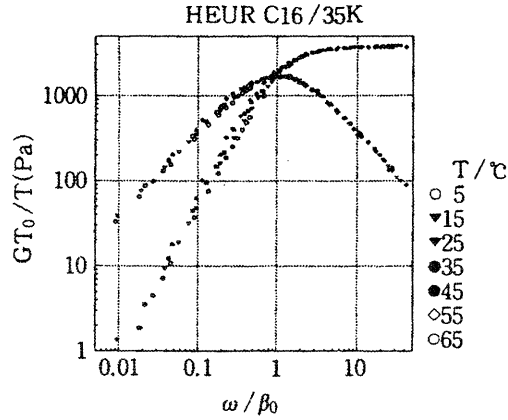


図 3.8: HEUR C16/35K に対する粘弾性マスターカーブ. 縦方向, 横方向にシフトさせ, 基準温度 (5°C) の曲線に重ねてある.

3.7 非定常流動

3.7.1 非線型応力緩和

次に, 平衡状態に保たれた体系を瞬時に変形させ, 変形状態を一定に保ったまま生じた応力がどのように緩和していくかを観測する実験, すなわち応力緩和の実験について考察しよう. 時刻 $t = 0$ で変形されるとすると, 変形テンソルは

$$\hat{\lambda}(t) = \hat{\lambda}\theta(t) \quad (3.66)$$

という形をとる. ここで $\hat{\lambda}$ は一定値をとる変形テンソルである. このような場合, 活動鎖の生き残り確率は

$$\zeta(t; t') = \left\langle e^{-\beta(r)(t-t')} \right\rangle_0 \quad (0 < t' \leq t) \quad (3.67)$$

のように変化するので, GT 極限では指数関数的な減少を示す. しかし崩壊確率が末端間ベクトルに依存する一般的な場合には, 緩和時間が単一でなくスペクトル

$$H(\tau) = \tau \left\langle \frac{\delta(\tau - \beta(|\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}|)^{-1})}{\beta(r)} \right\rangle_0 \quad (3.68)$$

を持つので, 指数関数的でない緩和になる可能性がある.

応力の表式 (3.44) において第2項と第3項は対角成分のみしか持たないテンソルなので圧力効果を表すだけである. 非対角成分はしたがって第1項すなわち初期平衡状態において活動鎖であり, かつ観測時刻 t まで活動的であり続けた鎖からの寄与

$$\hat{\Sigma}_{in}(t) = \frac{3\nu_0 k_B T}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \hat{\lambda} \cdot \left\langle (\mathbf{r}^t \mathbf{r}) \frac{e^{-\beta(|\hat{\lambda} \cdot \mathbf{r}|)t}}{\beta(r)} \right\rangle_0 \cdot {}^t \hat{\lambda} \quad (3.69)$$

で表される. 特別な場合として y 軸に垂直な平面を x 軸方向に変形させた場合には, 変形テンソルは

$$\hat{\lambda} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.70)$$

の形をとるので、これに対して応力テンソルの xy 成分は

$$\Sigma_{xy}(t) = \frac{3\nu_0 k_B T}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle (x + \lambda y) y \frac{e^{-\beta \sqrt{(x+\lambda y)^2 + y^2 + z^2} t}}{\beta(r)} \right\rangle_0 \quad (3.71)$$

で与えられることになる。伸長変形に対しても同様な解析が可能である。

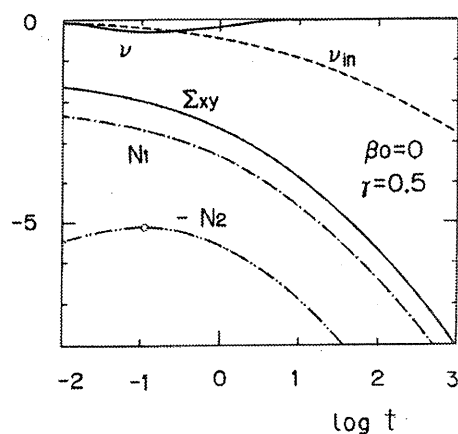


図 3.9: 応力緩和。せん断応力，第一および第二法線応力差の時間変化を有効鎖数の時間変化とともに示してある。第二法線応力差はある時刻で（絶対値が）最大値を示す（白丸）。

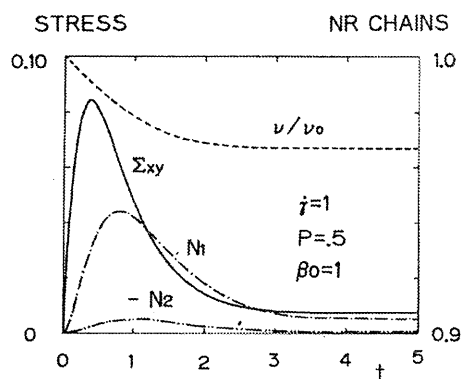


図 3.10: 応力のオーバーシュート。時刻 $t = 0$ でせん断流を開始させると，せん断応力，第一，第二法線応力差の順にオーバーシュートを示す。

< 参考資料 2 >

原著論文

[1-1]

F. Tanaka

Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Polymer Conformational Transition
Macromolecules, 33(11), (2000), 4249-63.

[1-2]

F. Tanaka, T. Koga

Intramolecular and Intermolecular Association in Thermoreversible Gelation of Hydrophobically Modified
Associating Polymers
Comp. Theor. Polym. Sci., 10, (2000), 259-67.

[1-3]

F. Tanaka, T. Koga

Theoretical and Computational Study of Thermoreversible Gelation
Bull. Chem. Soc. Japan, 74(2), (2001), 201-15.